FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

148. BAND
ERSTES HEFT
MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 148 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen — Seite

Svach, M., und **J. Zýka,** Photometrische Bestimmung von Nitrit mit Rivanol. Mit 1 Textabbildung 1

Sastri, M. N., und **Ch. Kalidas,** Photochemical Estimation of Mercuric Chloride by Eder's Reaction with Ceric Ion as Sensitiser 3

Kainz, G., und **F. Schöller,** Beitrag zur Mikro-C-H-Analyse: Nickel als Reduktionsmittel für Stickoxyde. Mit 1 Textabbildung 6

Acker, L., W. Diemair, D. Pfeil und **G. Schiffner,** Die papierchromatographische Trennung von Kreatin und Kreatinin und die quantitative Bestimmung von Gesamtkreatinin in Lebensmitteln 10

Eckert, G., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 2. Mitteilung: Bestimmung des Mangans. Mit 1 Textabbildung 14

Sarudi (v. Stetina), I., Das Verfahren der Antimon-Zinntrennung nach Vortmann und Metzl 21

Keller, W., und **F. Weiss,** Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A. Vorläufige Mitteilung. Mit 3 Textabbildungen 26

Heilmann, G., Über ein Verfahren zur [illegible]metrischen Bestimmung des freien Cyanids. Vorläufige Mitteilung 29

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

148. BAND

MIT 69 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955/56

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 148. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Acker, L., W. Diemair, D. Pfeil und **G. Schiffner,** Die papierchromatographische Trennung von Kreatin und Kreatinin und die quantitative Bestimmung von Gesamtkreatinin in Lebensmitteln 10

Banerjee, G., Diphenic Acid as an Analytical Reagent. Part III: Separation of Thorium from Different Elements and Monazite Sands. 105

Banerjee, G., Direct Complexometric Titration of Thorium with Versene using SPADNS 349

Bussmann, A., Die Magnesiumbestimmung mit Titangelb. Mit 3 Textabbildungen 413

Castiglioni, A., Papierelektrophorese von Saccharin-Dulcinmischungen. . . 98

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis—Part I. Palladium Complexes of some Anilic Acids. With 1 figure in the text 259

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis—Part II. Determination of Thorium with some Anilic Acids 267

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis—Part III. Determination of Zirconium with some Anilic Acids and its Separation from Thorium by Solvent Extraction 334

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Iodine Monochloride as a Catalyst in the Reduction of Vanadium(V) by Arsenious Oxide 347

Eckert, G., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 2. Mitteilung: Bestimmung des Mangans. Mit 1 Textabbildung 14

Freier, R., und **G. Resch,** Über die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Mit 4 Textabbildungen 427

Geilmann, W., H. Bode und **E. Kunkel,** Die Bestimmung des Galliums mit Pyrrolidindithiocarbaminat 161

Günzel, Ch., und **F. Weiss,** Zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden des Roten Fingerhutes (Digitalis purpurea L.) Mit 1 Textabbildung 250

Heilmann, G., Über ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des freien Cyanids. Vorläufige Mitteilung. 29

Hirsjärvi, V. P., Über die Rohfaserbestimmung. V. 187

Hörhammer, L., R. Hänsel und **W. Hieber,** Spektrophotometrische Untersuchungen an Komplexen des Zirkonium(IV)-Ions mit Polyoxyflavonen. II. Die Systeme mit Flavonol und Myricetin. Mit 3 Textabbildungen. . 251

Jentzsch, D., Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. V. Die Elutionskonstanten der „letzten Spuren". Mit 3 Textabbildungen 321

Jentzsch, D., Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. VI. Die Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Elementkonzentration. Mit 7 Textabbildungen 325

Kainz, G., und **F. Schöller,** Beitrag zur Mikro-C-H-Analyse: Nickel als Reduktionsmittel für Stickoxyde. Mit 1 Textabbildung 6

Keller, W., und **F. Weiss,** Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A. Vorläufige Mitteilung. Mit 3 Textabbildungen 26

Seite

Kies, H. L., und **Tan Soen Hien,** Den Stromverlauf bei Fällungstitrationen mit Cyanoferrat (II) nach dem Dead-stop-Verfahren beeinflussende Faktoren. Mit 5 Textabbildungen 91

Massmann, W., und **G. Menge,** Eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen p-Phenylendiamin und seiner N,N-Dialkylderivate. Mit 1 Textabbildung 100

Radhakrishna, M. N., Potentiometric Determination of Silver (I) by Potassium Iodate 401

Röpke, H., und **W. Neudert,** Die Anwendungsgebiete und Leistungsfähigkeit der p_H-Titration. Mit 6 Textabbildungen 241

Sant, B. R., Arsenious Oxide — a Primary Standard for the Iodometric Estimation of Lead and Barium 176

Sen Sarma, R. N., and **A. K. Mallik,** Gravimetric Estimation of Uranium as Oxinate using Complexone as a Masking Agent 179

Sarudi (v. Stetina), I., Das Verfahren der Antimon-Zinntrennung nach Vortmann und Metzl 21

Sastri, M. N., und **Ch. Kalidas,** Photochemical Estimation of Mercuric Chloride by Eder's Reaction with Ceric Ion as Sensitiser. 3

Schrader, R., Eine Methode zur Trennung von α- und γ-Eisen(III)-oxyden. Mit 4 Textabbildungen 339

Suomalainen, H., und **A. J. A. Keränen,** Die Bestimmung des Schwefelgehalts der Hefe 81

Svach, M., und **J. Zýka,** Photometrische Bestimmung von Nitrit mit Rivanol. Mit 1 Textabbildung 1, 464

Zahn, H., und **E. Rexroth,** Zur Papyrographie von Carbonamiden. Mit 1 Textabbildung 181

Zeumer, H., Die quantitative Bestimmung von 2,4-Dinitro-o-kresol, 2,4-Dinitro-o-sek.-butylphenol und 2,4-Dinitro-o-isopropylphenol. Mit 4 Textabbildungen 403

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (V. Mathien, A. Hans, B. Rosen und A. Hannick; F. Thümmler und I. Morgenstern; E. L. Gunn) 110

Ultrarotspektroskopie (D. N. Ingebrigtson und A. Lee Smith; J. L. Hales und W. Kynaston; V. Schiedt; Ch. C. Bard, T. J. Porro und H. L. Rees; W. Kaye; Cl. Duval; L. E. Kuentzel) 111

Anwendung der Absorptionsspektroskopie bei makromolekularen Substanzen (E. Treiber, W. Berndt und H. Toplak) 115

Fortschritte in der Fluorescenzmikroskopie (J. King) 116

Berechnung des Anwachsens radioaktiver Folgeprodukte (H. W. Kirby und D. A. Kremer) 116

Beziehungen zwischen Voltammetrie, Potentiometrie und Amperometrie (I. M. Kolthoff) 117

Polarographie (J. Sancho, A. Rodriguez und A. Serna; S. E. S. el Wakkad, S. E. Khalafalla und A. M. S. el Din; G. Kahle und E. Reif; G. Kahle und E. Reif; L. Jenšovsky; J. Davis, A. J. Easton und J. Freezer; C. Calzolari und A. Donda). Mit 1 Textabbildung 118

Coulometrische Bestimmungen (G. W. Everett und C. N. Reilley; L. Gierst und P. Mechelynck; P. S. Tutundžić und S. Mladenović; P Tutundžić und S. Mladenović; J. S. Parsons und W. Seaman; J. N. Pitts, D. D. de Ford, T. W. Martin und E. A. Schmall) 120

Seite

Säulenchromatographie (J. K. Carlton und W. C. Bradbury; J. Porath; B. N. Sen; D. H. Simmonds und K. I. Wood; E. Schram und E. J. Bigwood; D. Fraser; J. W. Hahn und M. Nyman). Mit 2 Textabbildungen . 122
Analyse von Gasen (R. A. Brown, H. B. Ogburn, F. W. Melpolder und W. S. Young; W. Volk; L. P. Pepkowitz; J. O. Lay; K. F. Luft und R. Guérin; D. Saint-James) 124
Gaschromatographie (H. W. Patton, J. S. Lewis und W. I. Kaye; J. H. Griffiths und C. S. G. Phillips; J. H. Griffiths, D. James und C. Phillips; C. S. G. Phillips; A. E. Martin und J. Smart). Mit 1 Textabbildung . . 126
Papierchromatographie (A. Saifer und I. Oreskes; L. Rutter; G. Toennies und J. J. Kolb; S. R. Finn und J. W. James; M. Lederer; M. Lederer; Q. Fernando und M. de Silva; J. Barnabas; K. V. Giri und N. A. N. Rao; T. Barnabas, M. G. Badve und J. Barnabas; K. Yamaguchi; K. Yamaguchi; H. Sulser; H. Sulser; M. F. Levy; F. A. Isherwood und M. A. Jermyn; G. de Vries und E. van Dalen; T. Sakaguchi und H. Yasuda). Mit 1 Textabbildung 128
Papierelektrophorese (J. L. Engelke, H. H. Strain und S. E. Wood; G. Dicastro und M. San Marco; E. L. Durrum; W. Grassmann und K. Hannig; S. Sandkühler; F. Reindel und W. Hoppe; H. N. Rydon und P. W. G. Smith; G. R. Cooper, E. E. Mandel, R. H. Owings und J. Fetner; H.-D. Schulz-Methke). Mit 1 Textabbildung 132
Gegenwärtiger Stand der Maßanalyse (P. J. Elving) 135
Photometrische Titrationen schwacher Säuren (R. F. Goddu und D. N. Hume; R. F. Goddu und D. N. Hume) 135
Dead-stop-Titration an Quecksilberelektroden (H. L. Kies; R. Belcher und T. S. West; F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno) 137
Maßanalytische Bestimmung von Säuren und Basen mit der Dead-stop-Endpunktsanzeige (Gy. Mann) 137
Hochfrequenztitrationen bei Chelatbildung (R. Hara und Ph. W. West; R. Hara und Ph. W. West) 138
Potentiometrische Titration mit kontrolliertem Stromfluß (R. N. Adams; R. N. Adams, C. N. Reilley und N. H. Furman) 138
Überblick über die Auswahl der Lösungsmittel bei Titrationen (J. S. Fritz) 139
Potentiometrische Titration sehr schwacher Säuren (V. Z. Deal und G. E. A. Wyld) 139
Acidimetrische Titrationen in Dimethylformamid mit Hochfrequenz (J. A. Dean und C. Cain jr.) 139
Alkalimetrische Bestimmung von Mischungen aus Schwefelsäure und Salzsäure sowie Schwefelsäure und Salpetersäure (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 140
Potentiometrische Titrationen in wasserfreier Essigsäure (G. Jander und H. Klaus) 140
Wirkung von Essigsäureanhydrid bei Titrationen in nichtwäßriger Lösung (A. F. Gremillion) 140
Titration von Elektrolyten in nichtwäßrigen Lösungen (E. Grunwald) . . . 141
Titrationen mit Permanganat in gefärbten Lösungen (N. A. Gibson und R. A. White) 141
Titration von Thiosulfat in borsaurer Lösung (E. Kotsis und V. Bizám) . . 141
Anwendung von Ascorbinsäuremaßlösung und Variaminblauindicator in der Jodometrie (L. Erdey, E. Bodor und M. Pápay; L. Erdey und A. Bodor) 141
Hydrazinsulfatlösung als reduktometrische Maßflüssigkeit (Hydrazinometrie) (J. Vulterin und J. Zýka; J. Zýka; J. Zýka; J. Vulterin und J. Zýka) 142
Verwendung von Quecksilber(I)-salz als reduktometrischem Reagens in alkalischem Medium (F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno; F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno) . . 143
Vanadin(IV)-acetat als maßanalytisches Reagens für Titrationen in Eisessiglösung (J. Novotný) 143
Einstellung von Ammoniumvanadatlösungen (D. M. West und D. A. Skoog) 144

Seite

Einstellung von Titan(III)-lösungen (R. H. Pierson und E. St. Clair Gantz) 144
Überblick über die Chelatometrie (A. E. Martell und S. Chaberek) 144
Einfluß von Äthylendiamintetraessigsäure auf die Redoxsysteme Fe^{2+}/Fe^{3+} und Cu^{+}/Cu^{2+} (R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West) 145
Apparatur zur Ausführung der Karl Fischer-Titrationen (J. G. van Pelt und H. Keuker) 145
Nephelometrische Bestimmungen (E. H. Vogelenzang) 145
Anwendung des Ringofens in der Tüpfelcolorimetrie (H. Weisz; H. Weisz) 146
Verhalten von 5-Methyl-7-nitroso-8-oxychinolin gegenüber Metall-Ionen (R. G. Hollingshead; H. Irving, E. J. Butler und M. F. Ring) 146
Analytische Anwendungen von 7-Allyl-oxin und Derivaten (R. G. W. Hollingshead) 146
Anwendungen des Thiocarbohydrazids (Cl. Duval und T. Ba Loc) 147
Trennung und Identifizierung der Elemente der 2. Gruppe (P. Heath) . . 147
Bedeutung der Kristallmorphologie und der Kristalloptik für die qualitative Mikroanalyse (H. Jurány) 147
Aufgaben und Methoden der Spurenanreicherung (H. Specker und H. Hartkamp) 148
Identifizierung von kleinsten Teilchen mit Durchmessern von 1 Mikron (K. B. Seely; F. D. Pidgeon; J. P. Lodge und H. M. Fanzoi; J. P. Lodge) 148
Beständigkeit sehr verdünnter Lösungen von Uranyl-, Blei- und Thoriumnitrat (R. G. Milkey) 148
Anwendung statistischer Methoden und Analysendaten (P. D. Larks) . . . 149
Substanztrennung durch Verteilung (E. Hecker; A. Kepes) 149
Mikrobestimmung von Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe der kritischen Mischungstemperaturen (R. Fischer und F. Kolmayr; R. Fischer und J. Horner) 149
Zerkleinern der Analysensubstanz (A. E. Kretschmer jr. und J. W. Randolph) 149
Konstruktion einer widerstandsfähigen Torsionswaage (I. Graham) 149
Verwendung von anorganischem Filtrierpapier (T. S. Ma, I. Kaimowitz und A. A. Benedetti-Pichler) 150
Automatische Pipette für Serienanalysen (E. Jahn) 150
Extraktionsaufsatz für Serienanalysen (S. Samson). Mit 1 Textabbildung . 150
Titrierautomaten (W. Simon, E. Kováts, L. H. Chopard-dit-Jean und E. Heilbronner; Ch. H. Eades jr., B. P. McKay, W. E. Romans und G. P. Ruffin; J. Haslam und D. C. M. Squirrell) 151
Automatische, selbstregistrierende Apparatur für potentiometrische Titrationen (W. Neudert und H. Röpke) 152
Automatisch registrierendes p_H-Gerät (J. B. Neilands und M. D. Cannon) . 152
Quecksilber-Quecksilber(I)-acetatelektrode (E. Scarano und A. Ceglie) . . 153
Sauerstoffelektrode (H. R. Gersmann) 153

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in festen Substanzen (F. W. Jensen, M. J. Kelly und M. B. Burton jr.; M. J. Kelly) 191
Wassergehalt von Bodenproben (C. K. Hancock und Ch. M. Hudgins jr.; N. Venkatanara-Simhachar; M. B. Burton jr.; F. W. Jensen, M. J. Kelly und M. B. Burton jr.) 191
Gasvolumetrische Bestimmung von Superoxyd-Sauerstoff (C. Bertoglio-Riolo; E. Seyb und J. Kleinberg) 192
Bestimmung der Lithiumisotope durch Neutronenaktivierung (L. Kaplan und K. E. Wilzbach; K. E. Wilzbach, L. Kaplan und W. G. Brown; K. E. Wilzbach, A. R. van Dyken und L. Kaplan; W. Herr) 192
Natrium, Kalium (R. F. Milton und W. D. Duffield; F. Nelson; H. M. Manasevit; C. Calzolari und A. Ciana; D. Monnier und Z. Besso; D. Jentsch und G. Jacob; O. Samuelson und E. Sjöström; R. Domanský; D. R. Tristram und C. S. G. Phillips) 193

Seite

Bestimmung kleiner Mengen Rubidium und Cäsium durch Aktivierungsanalyse (A. A. Smales und L. Salmon) 196
Kupfer (J. Kamecki und L. Suski; J. Kamecki und M. Słaboń; J. Bitskei; H. Pohl; E. Gagliardi und W. Haas) 198
Silber (A. M. Amin; H. Flaschka und Mitarb.; E. Gagliardi, M. Theis und W. Klementschitz; H. Friedberg) 199
Beryllium (Z. Holzbecher; Z. Holzbecher) 201
Erdalkalimetalle (Ch. W. Gehrke, H. E. Affsprung und Y. C. Lee; P. Karsten, H. L. Kies, H. T. J. van Engelen und P. de Hoog; J. M. H. Fortuin, P. Karsten und H. L. Kies; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; W. A. C. Campen und L. J. H. Nijst; W. A. C. Campen; S. B. Deal; W. C. Schroeder; R. T. Sheen und H. L. Kahler; H. L. Kahler; J. Fouarge; J. Fouarge; F. Nelson und K. A. Kraus) 202
Optimale Bedingungen für die Fällung von Radium als Sulfat (O. Gübeli und H. Jucker) 206
Zink (S. Z. Haider und M. H. Khundkar; P. Rây und N. K. Dutt; P. Rây und T. C. Sarkar; S. Z. Haider und M. H. Khundkar; R. Lang; G. Bruhns; E. R. Baggott und R. G. W. Willcocks; H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte und F. L. Moore) 206
Quecksilber (Cl. Duval und C. Wadier; F. Burriel-Mart' und S. Arribas-Jimeno; F. Burriel-Martí und F. Lucena-Conde; F. Sierra und Mitarb.; E. Gagliardi und W. Haas) 208
Bor (W. S. Koski, P. C. Maybury und J. J. Kaufman; P. C. Maybury und W. S. Koski; N. R. Trenner; H. C. Brown und A. C. Boyd jr.; D. A. Lyttle, E. H. Jensen und W. A. Struck; J. A. Dean und C. Thompson; H. Jackson und R. E. Bailey; C. M. P. Wirth; R. F. Muraca und E. S. Jacobs) . . 209
Aluminium (H. Flaschka und H. Abdine; E. G. Brown und T. J. Hayes; H. Flaschka und Mitarb.; E. Wänninen und A. Ringbom; M. P. Taylor) . 211
Gallium (H. Flaschka und H. Abdine; G. W. C. Milner; G. W. C. Milner, A. J. Wood und J. L. Woodhead) 212
Thallium (G. S. Deshmukh; G. S. Deshmukh und M. K. Joshi; I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Issa) 213
Seltene Erden (L. E. Glendenin, K. F. Flynn, R. F. Buchanan und E. P. Steinberg; N. E. Ballou; W. F. Boldridge und D. N. Hume; H. Flaschka; H. Flaschka und Mitarb.; G. Brunisholz; R. W. Rinehart; E. C. Freiling und L. R. Bunney; D. H. Harris und E. R. Tomkins; B. H. Ketelle und G. E. Boyd; S. W. Mayer und E. C. Freiling; J. G. Cunninghame, M. L. Sizeland, H. H. Willis, J. Eakins und E. R. Mercer; I. Noddack und E. Wicht) 213
Polarographische Bestimmung von freiem Cyanid in Gegenwart löslicher Sulfide und Cyanidkomplexverbindungen (J. H. Karchmer und M. T. Walker). Mit 1 Textabbildung 216
Cyanatbestimmung mittels Ionenaustauschern (W. R. H. Shaw und J. J. Bordeaux) 217
Jodometrische Rhodanidbestimmung (B. R. Sant) 217
Mikronachweis von Germanium (G. S. Deshmukh) 218
Zinn (V. Patrovský; G. W. Smith und S. A. Reynolds) 218
Blei (T. L. Marple und L. B. Rogers; S. S. Lord jr., R. C. O'Neil und L. B. Rogers; J. G. Maltby; G. Spacu und M. Kuraš; Ch. Cimerman und D. Bogin; R. Přibil und J. Číhalík). Mit 1 Textabbildung 219
Cerimetrische Bestimmung von Hypophosphit (D. N. Bernhart) 221
Phosphate (W. N. Carson jr. und H. S. Gile; K. Helrich und W. Rieman III; W. N. Carson jr. und Roy Ko; E. P. Parry und A. L. McClelland; J. R. van Wazer, E. J. Griffith und J. F. McCullough; Gerber und Miles; S. Lindenbaum, T. V. Peters jr. und W. Rieman III; J. Beukenkamp; W. Rieman III und S. Lindenbaum; C. J. Barton) 221
Arsen (I. I. M. Elbeih; I. Boldizsár und I. Kerényi; E. Schulek und P. v. Villecz; H. A. Laitinen und D. E. Woerner; I. M. Kolthoff, W. Stricks und L. Morren) 225

Seite

Wismut (K. L. Cheng; J. S. Fritz; K. E. Grönkvist; K. L. Cheng, R. H. Bray und S. W. Melsted) 226
Niob, Tantal (M. N. Bukhsh und D. N. Hume; A. E. O. Marzys; A. E. O. Marzys; F. L. Moore) 227
Komplexometrische Sulfatbestimmung E. Bakács-Polgár) 229
Selen, Tellur (V. Simon und V. Grim; L. Erdey; L. Erdey und E. Bodor; J. Hoste und J. Gillis; J. Hoste; R. A. Johnson und B. A. Andersen) . 229
Chrom (I. M. Issa, A. A. Abdul Azim und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim; R. Fernández-Cellini und E. Alonso-Valiente) 231
Indirekte Bestimmung von Molybdän durch Titration mit Komplexon (A. de Sousa) 232
Wolfram (J. Zato; A. Lacourt und Gh. Somereyns) 232
Uran (F. Hecht und W. Reich-Rohrwig; A. Claassen und J. Visser; F. J. Frere; Cl. Duval und T. Dupuis; R. N. Sen Sarma und A. K. Mallik; G. S. Deshmukh und M. K. Joshi; G. S. Deshmukh; H. K. El-Shamy und S. El-Din Zayan; R. Flatt und F. Sommer; R. Hara und Ph. W. West) 232
Fluor (K. Tsuji und M. Kageyama; M. Mannheimer; A. Viswanathan und S. Azmatullah; F. B. Wells; H. F. Liddell; S. A. Long; A. Kurtenacker und W. Jurenka) 234
Chlor, Brom, Jod (H. B. Jones und H. Baum; R. P. Yeck und G. H. Kissin; L. H. de Paiva Azevedo, A. W. Specht und R. S. Harner; R. C. de Geiso, W. Riemann III und S. Lindenbaum; F. Lachiver; K. Fletcher und P. G. Stanley; M. Dubravčić; B. Rogina und M. Dubravčić; M. Kikindai; W. Bodenheimer und H. Weiler) 274
Mangan (H. Coriou, J. Dirian und J. Huré; M. Pleva; W. C. Purdy und D. N. Hume) 276
Trennung von Rhenium und Molybdän durch Ionenaustausch (V. W. Meloche und A. F. Preuss; S. A. Fisher und V. W. Meloche; E. E. Malouf und M. G. White) 277
Eisen (G. Gopala Rao, V. Narayana Rao, G. Somidevamma und K. Lalita; L. T. Butt und N. Strafford; K. L. Cheng, R. H. Bray und T. Kurtz; M. Grat-Cabanac; M. Grat-Cabanac; A. K. Mukherjee; A. E. Harvey jr., J. A. Smart und E. S. Amis; W. B. Fortune und M. G. Mellon; J. R. Gump, W. F. Wagner und J. M. Schreyer) 278
Bestimmung von Cyanoferrat(II) (G. S. Deshmukh; E. Müller und K. Gäbler) 280
Kobalt, Nickel (M. Bobtelsky und E. Jungreis; M. Bobtelsky und Mitarb.; M. Bobtelsky und E. Jungreis; F. Čůta und K. Rauscher; A. Lacourt und P. Heyndryckx; E. W. Berg und J. E. Strassner; E. E. Byrn und J. H. Robertson) 281
Platinmetalle (D. E. Ryan; W. M. MacNevin und O. H. Kriege; K. L. Cheng; J. Kinnunen und B. Merikanto; H. Flaschka und F. Huditz; A. M. Amin; Cl. Duval, P. Champ und P. Fauconnier) 282

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Nasse Kohlenstoffverbrennung und einige ihrer Anwendungen (D. D. van Slyke; D. D. van Slyke und J. Folch; D. D. van Slyke, J. P. Plazin und J. R. Weisiger; D. D. van Slyke, R. Steele und J. P. Plazin) 284
Automatische Kontrolle der Pyrolyse bei der direkten Sauerstoffbestimmung (T. Kōno, K. Satō, M. Suzuki und I. Isobe) 285
Stickstoff (H. Swift; H. Swift und E. S. Morton; P. F. Holt und B. P. Hughes; W. Kirsten; P. F. Holt und B. P. Hughes; B. D. Holt; P. Fontana-Junior; H. R. Allen; A. E. Beet) 285

Seite

Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen (A. Trifonow, Tsch. Iwanow und D. Pawlow; A. A. Pawlik und H. Adkins; I. M. Kolthoff und C. Miller; P. Zuman, R. Zumanová und B. Souček; J. Roubal, J. Zdražil und F. Pícha) 287
Bestimmung von Fluor in organischen Fluorverbindungen (Ch. Eger und A. Yarden) 288
Halbmikromethode zur Bestimmung von Fluor, Chlor und Stickstoff in organischen Substanzen (F. Brown und W. K. R. Musgrave; W. K. R. Musgrave, F. Smith und J. C. Tatlow; R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark und A. M. G. MacDonald) 288
Analysenverfahren nach Grote und Krekeler (E. W. Heine; E. W. Heine) 288
Mikronachweis und colorimetrische Bestimmung von Arsen in organischen und anorganischen Substanzen durch Veraschung mit Magnesium (M. Jureček und J. Jeník; M. Jureček und J. Jen'k) 289

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bedeutung der Ultraviolettspektrophotometrie (P. Rumpf) 31
Farbreaktionen von Aldehyden (L. Rosenthaler und G. Vegezzi) 31
Papierchromatographische Trennung von Aldehyden und Ketonen (R. B. Seligman, M. D. Edmonds, A. E. O'Keeffe und L. A. Lee) 31
Bestimmung geringer Ketonmengen durch Colorimetrieren im ultravioletten Spektralgebiet (S. A. Ščukarev, S. N. Andreev und O. V. Sapožnikova; S. N. Andreev und R. I. Gindina; S. A. Ščukarev und S. N. Andreev) . 32
Bestimmung von Formaldehyd nach der Dimedonmethode (D. Spencer und T. Henshal) 32
Colorimetrische Mikrobestimmung von Formaldehyd neben Methanol und Ameisensäure und von Methanol (R. Fabre, R. Truhaut und A. Singerman; M. Nicloux) 32
Polarographische Bestimmung von Chloracetaldehyden (P. J. Elving und C. E. Bennett) 33
Bestimmung von aktiven Wasserstoffatomen nach dem Verfahren von Zerewitinoff (I. M. McAlpine und P. A. Ongley) 290
Mikrobestimmung von Methoxygruppen (A. E. Heron, R. H. Reed, H. E. Stagg und H. Watson; W. C. Easterbrook und J. B. Hamilton). Mit 1 Textabbildung 291
Bestimmung der Methoxygruppe in Gegenwart von Borhydrid (A. P. Alexander, Ph. G. Bourne und D. S. Littlehale) 291
Polarographische Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen (A. W. Rjabov und G. D. Panova) 291
Polarographie niederer organischer Peroxyde (H. Brüschweiler und G. J. Minkoff). Mit 1 Textabbildung 293
Mikroidentifizierung von Alkylhologeniden; O-Alkyl- und N-Alkylgruppen (M. Večeřa und J. Gasparič; M. Jureček und M. Večeřa) 294
Identifizierung der Alkohole (C_2 bis C_{18}) (G. G. Warren und F. W. Matthews; F. W. Matthews, G. G. Warren und J. H. Michell) 294
Polarographische Bestimmung von nitrierten aliphatischen Verbindungen (R. Miquel und A. Condylis) 294
Photometrische Bestimmung von quaternären Ammoniumsalzen (C. W. Ballard, J. Isaacs und P. G. W. Scott; Wilson) 295
Nachweis von β-Oxyäthylaminen (M. J. Rosen) 295
Elektrometrische und speziell polarographische Bestimmung von Carbonylgruppen (Ch. Prévost und P. Souchay; T. Higuchi, C. J. Lintner und R. H. Schleif; R. E. Byrne; H. R. Roe und J. Mitchell jr.; S. Siggia und W. Maxcy; H. Adkins und Cox) 296
Abtrennung carbonylhaltiger Substanzen aus Stoffgemischen (C. Collin-Asselineau; A. Girard und G. Sandelesco) 296
Hitzebeständigkeit der Niederschläge von Aldehyden mit Dimedon (Dimethyl-5,5-Cyclohexandion-1,3) (Cl. Duval und N. Dat Xuong; Cl. Duval und N. Dat Xuong) 296

Seite

Identifizierung einiger α-Dicarbonylverbindungen auf dem Papierchromatogramm (A. Harjanne; Th. Wieland und E. Fischer; D. C. Morrison) . . 297
Colorimetrische Bestimmung von Formaldehyd (K. Dušek und S. Hudeček) 297
Bestimmung von Hexamethylendiamin (R. Carpignano und G. Musso) . . 298
Mikrobestimmung von Brom oder Chlor in N-halogenierten Imiden (M. Z. Barakat und M. F. Abd El-Wahab) 298
Bestimmung kleiner Mengen freier und gebundener Cyanwasserstoffsäure in Acrylnitril (R. L. Maute und M. L. Owens jr.; I. M. Kolthoff) 299
Stufenweiser oxydativer Abbau von mit ^{14}C markiertem Lactat und Acetat (J. Katz, S. Abraham und I. L. Chaikoff; J. Katz, S. Abraham und N. Baker) 299
Bestimmung ungesättigter aliphatischer Säuren durch Chromatographie (W. M. L. Crombie, R. Comber und S. G. Boatman; G. Popják und A. Tietz; N. H. Silk und H. H. Hahn; P. Savary und P. Desnuelle) . . 300
Polarographische Bestimmung der Autoxydationsprodukte der Metacrylate (M. Bohdanecký und J. Exner; W. R. Lewis, F. W. Quakenbush und Th. De Vries) 300
Polarographische Bestimmung von Thioharnstoff (R. L. Edsberg; R. L. Edsberg; A. Liberti und E. Cervone) 301
Bestimmung von Oxymethylgruppen in 1,2-Glykolen und verwandten Substanzen (J. C. Speck jr. und A. A. Forist) 301
Polarographische Bestimmung von Propylendiamin (A. D. Horton, P. F. Thomason und M. T. Kelley) 302
Mikrobestimmung von Citronensäure durch Überführung in Pentabromaceton (I. Reifer) 302
Papierelektrophorese (-Ionophorese) wenig flüchtiger organischer Säuren und Phenole (H. Berbalk und O. Schier; H. Berbalk). Mit 1 Textabbildung . 302
Bestimmungsmethoden von Mono-, Di- und Trichloressigsäure (J. Barceló und M. P. Jorge; G. A. Dalin und J. N. Haimsohn; G. L. Mills; E. D. Smith, W. A. Mueller und L. N. Rogers; P. J. Elving und C. S. Tang) 303
Bestimmung von Acetylaceton (T. G. Bonner und M. Thorne) 304
Photometrische Bestimmung von Acetessigsäure (P. G. Walker) 304
Aminosäuren (M. Lundborg und Ö. Levin; S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; M. Yamagishi; H. W. Spier und G. Pascher; O. G. Pope und M. F. Stevens; R. J. Haschen; F. Bode, H. J. Hübener, H. Brückner und K. Hoeres; H. Sulser und H. Keskin; K. Lakshminarayanan; K. Lakshminarayanan; Y. Maruta, H. Samejima und M. Tanaka; S. Sakaguchi; P. M. Strocchi und P. Drago) 305
Ultramikrotechnik für die enzymatische Hydrolyse von Zuckern (W. L. Porter und N. Hoban; D. Gross und N. Albon; J. W. White und J. Maher) 309
Einfluß von Aminosäuren auf die Bestimmung reduzierender Kohlenhydrate H. Iwainsky; J. H. van de Kamer; K. Sichert und B. Bleyer; R. J. Dimler, W. C. Schaeffer, C. S. Wise und C. E. Rist; L. Hollander-Koehler) . . 309
Quantitative Bestimmung reduzierender Zucker (F. G. Fischer und H. Dörfel) 310
Spektrophotometrische Bestimmung von Fructose und Glucose (C. Calzolari) 310
Elektrophoretische Differenzierung neutraler Polysaccharide (D. H. Northcote) 311
Ultrarotanalyse von Gemischen alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (J. M. Martin jr., R. W. B. Johnston und M. J. O'Neal jr.) . . 311
Quantitative ultrarotspektrographische Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol nebeneinander (F. Pristera und M. Halik) . . 312
Titration von Phenolen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (K. Takiura und Y. Takino) 312
Bestimmung von 1-Naphthol neben 2-Naphthol (J. S. Parsons, W. Seaman und J. T. Woods) 313
Nachweis und Unterscheidung aromatischer Amine mittels Farbreaktionen (M. Z. Barakat, N. Wahba und M. M. El-Sadr) 313
Chromatographische Trennung von Benzolcarbonsäuren (R. Turriziani und Sch. Giovanni; F. A. Isherwood) 314

Seite

Bromometrische Bestimmung von 4-Oxycumarin und seinen bis-Derivaten (G. Dušinský) 314
Spektrophotometrische Bestimmung von Benzanthron und 2,2-Dibenzanthronyl (K. B. Whetsel) 314
Bestimmung von β-Ionen neben α-Ionen (M. Pesez) 315
UV- und UR-Spektren von Terpenkohlenwasserstoffen (R. T. O'Connor und L. A. Goldblatt) 315
Papierchromatographische Trennung von Saponinen (N. L. Dutta) 316
Verwendung von Debyogrammen zur Identifizierung von Tetrazolderivaten (D. W. Moore und L. A. Burkardt) 316
Amperometrische Bestimmung von 8-Oxychinolin, 8-Oxychinaldin und 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure (Q. Fernando) 316

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche

Bestimmung der essentiellen Aminosäuren in Nahrungs- und Futtermitteln (K. Nehring und E. Schwerdtfeger; H. Roth und P. Schuster; N. G. Baptist) 235
Aldehydbestimmung in Branntwein (J. Lafon und P. Couillaud; P. Jaulmes und J. D. Dieuzède) 236
Identifizierung reduzierender Zucker (J. H. Pazur und R. M. Sandstedt; D. French, D. W. Knapp und J. H. Pazur; P. A. Shaffer und M. Somogyi; H. Tauber und I. S. Kleiner) 237
Bestimmung der Zucker in Stärkeabbauprodukten (L. Acker, W. Diemair und D. Pfeil) 238
Papierchromatographische Bestimmung der Zuckerkomponenten eines bitterschmeckenden Glucosids aus Hafer (M. Rohrlich und G. Train) 238
Annähernd quantitative Bestimmung von „Roheiweiß" in Kartoffelknollen (A. I. Ermankov und C. A. Lukovnika) 239
Technologische Bedeutung der Lebensmittelanalyse (M. Mautner) 317
Mikroskopische und mikrochemische Charakteristik der in der Lebensmittelindustrie Verwendung findenden Alkaliphosphatmenge (C. Griebel) . . 317
Bestimmung des Wassergehaltes in zuckerhaltigen Lebensmitteln (J. Terrier; J. Terrier) 317
Bestimmung der Rohfaser (L. Bellucci; H. Eschmann und M. Potterat) . . 317
Nachweis von wasserlöslichen Binde- und Verdickungsmitteln (E. Letzig) . 318
Papierchromatographischer Nachweis verschiedener Konservierungsmittel (W. Clemens) 318
Bestimmung der Bromabsorption durch Öle und Fette (E. H. W. J. Burden und D. N. Grindley; H. Toms) 319
Extraktion von Polyphenolen aus Wein und aus Blättern und Früchten der Reben (J. Amiel, P. Dupuy und M. Nortz) 319
Feststellung des Alkoholgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten (K. Braunsdorf) 320
Verfälschung von deutschem Rotwein mit Heidelbeerwein (O. Reichard und A. Pfister) 320
Bestimmung eines Zusatzes von Phosphat in Mehl und Brot (J. Pomeranz; R. D. Bell und E. A. Doisy; A. P. Briggs) 320
Bestimmung von Quecksilber in Bier (A. M. Piette; H. Irving, G. Andrews und E. Ridson) 355
Bestimmung geringer Mengen Kaliumbromat in Mehl (D. K. Cunningham und J. A. Anderson; A. W. Armstrong; G. Knowles und G. F. Lowden) 355
Identifizierung und Nachweis der einzelnen Zucker in Weizenmehl (R. Montgomery und F. Smith) 355
Schnellbestimmung von Wasser in Teig und in Gebäck (H. W. Lincoln, B. M. Dirks und C. G. Harrel) 356

Seite

Milch (M. Staub und R. Krähenbühl; A. J. van der Have; G. Christianson, R. Jenness und S. T. Coulter; R. Jenness; W. Th. G. M. Smeets und L. Seekles; A. Rouquette; H. Hänni; H. Hänni) 356
Schnellmethode zur Bestimmung der wasserunlöslichen Säuren in Butter (L. G. Ensminger) 358
Bestimmung von Diacetyl in Butter (M. Brogioni; J. Pien, J. Baisse und R. Martin) 358
Bestimmung der Phosphatase in Sauermilchkäse (J. Schormüller und E. Lahmann; H. Scharer) 358
Bestimmung von Fett in weichem Käse (A. Pinsky und A. Grünpeter; H. van Gulik) 359
Nachweis des Alters von Eiern (B. Rössler) 360
Bestimmung der Phosphorsäure bei der Ermittlung des Eigehaltes in Lebensmitteln (O. Winkler) 360
Hydrolytische Schädigung von Gelatine bei alkalischer oder saurer Einwirkung (K. Heyns und W. Walter) 360
Schnellbestimmung des Wassergehaltes in gefrorenen Limabohnen (C. Sterling; H. F. Launer und Y. Tomimatsu) 361
Polarographische Bestimmung von Blei in Kakao (D. J. Ferrett, G. W. C. Milner und A. A. Smales; G. C. Barker und I. L. Jenkins) 361
Mehrphasen-Refraktometrie (Schmelzrefraktion) (J. G. Thieme; H. P. Kaufmann und J. G. Thieme; H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und U. Wöhlert) 361
Vitamine (Soc. Chem. Ind. und Soc. Publ. Analysts; R. A. Morton; R. A. Morton und A. L. Stubbs; F. Bro-Rasmussen; J. W. Lord und P. M. Bradley; K.-E. Bonn; L. H. Roe u. Mitarb.; Ch. E. Frosst; D. G. Chapman, D. Rochon und J. A. Campell; N. Scott; L. Domange und S. Longuevalle; E. Annecchine; A. del Pozo Ojeda; G. Marten und B. Gassmann; A. P. Jansen; A. P. Jansen; E. C. Barton-Wright; E. E. Snell und F. M. Strong; J. G. Heathcote und P. J. Duff; J. G. Heathcote; G. Tixier und J. Neudörffer; J. Brigeau; M. Yamagishi und T. Yoshida) 362

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden

Probierstein zur Untersuchung von Edelmetallegierungen (G. Rey-Coquais) 33
Bestimmung von Zinkoxyd im Zinkstaub und in Zinkaschen (E. Eberius und W. Kowalski; M. Schütze; E. Eberius und W. Kowalski). Mit 1 Textabbildung 34
Photometrische Schnellbestimmung kleiner Chrommengen im Hüttenaluminium mit Diphenylcarbazid (L. Erdey und J. Inczédy) 35
Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Aluminium und Zinklegierungen (M. Jean; M. Jean) 35
Brom-Methanolmethode zur Oxydbestimmung in Aluminium (O. Werner; J. Fischer und H. Bechtel) 36
Massenspektrographische Analyse von Verunreinigungen wie Bor in Silicium, Antimon in Germanium, Arsen in Antimon und Gold auf Kupfer (N. B. Hannay und A. J. Ahearn) 37
Bestimmung von Kupferspuren in reinstem Germanium mittels Aktivierungsanalyse (G. Szekely) 37
Elektrolyse von Legierungen (Weiß- und Lötmetallen) (A. J. Lindsey und E. A. Tucker; A. J. Lindsey und E. A. Tucker) 38
Schnellbestimmung von Zinn, Antimon und Kupfer in Bleilagermetall (H. Wiedmann) 38
Schnellbestimmung von Kupfer in Stählen, Aluminiumlegierungen und Weißmetall (H. J. Cluley; V. Šedivec und V. Vašák; N. L. Allport und D. C. Garratt) 39
Kupferbestimmung in Lagermetallen (Weißmetallen) (J. Hontoria, M. E. Gárate und M. T. Gárate) 40

Seite

Titan, Titanlegierungen (J. M. Thompson; G. Norwitz und M. Codell; M. Codell und G. Norwitz; W. A. Dupraw; I. Kolier und Ch. Ribaudo; G. Norwitz, M. Codell und J. J. Mikula; G. Norwitz und M. Codell; G. Norwitz und M. Codell) 40
Bestimmung der Jodzahl von ungesättigten Fettsäuren und Fetten (J. Baltes und A. Hiller) 44
Bestimmung von Hydroxyl-, Keto- und Estergruppen in autoxydierten Fettsäureestern und verwandten Verbindungen durch Ultrarotspektrographie (N. H. E. Ahlers und N. G. McTaggart) 44
Bestimmung von Kupfer in Ölen und Fetten (D. C. Abbott und R. D. A. Polhill; R. I. Martens und R. E. Githens sr.; I. Stone, R. Ettinger und C. Gantz) 45
Charakteristiken von Tungölen (Holzölen) (R. L. Holmes, F. C. Pack, J. C. Minor und R. S. McKinney) 46
Farbreaktion der Komplexbildung von Eläostearinsäure mit Pikrinsäure und eine qualitative Probe auf Tungöl (Holzöl) (V. P. Goguadze und T. A. Pcheidze) 46
Atmosphärische Luft (E. Müller und H. Metzger; B. E. Saltzman; H. Stratmann; J. Haslam und G. Newlands; B. K. Seely; B. K. Seely) 367
Wasseranalyse (C. W. Naumann; E. Möhlau; V. Šimánek und J. Janák; R. Wickbold; E. G. Will und B. Schwarzkopf; T. J. Chow und T. G. Thompson; L. Silverman und W. Bradshaw; J. B. Mullin und J. P. Riley; J. B. Mullin und J. P. Riley; H. Levine, J. J. Rowe und F. S. Grimaldi; R. Briggs, G. Knowles und L. J. Scragg; A. Kozawa, M. Tanaka und K. Sasaki; J. Bouman; H. H. Willard und C. A. Horton; J. P. Boonstra; I. Forsblad; E. E. Archer; F. J. Ludzack, W. A. Moore und C. C. Ruchhoft; E. J. Serfass, R. B. Freeman, B. F. Dodge und W. Zabban). Mit 1 Textabbildung 369
Verwendung der Elektrolyse zur Identifizierung von Legierungen (C. Goldberg) 376
Mikroheterometrische Bestimmung von Spuren von Eisen(III) in Legierungen und Salzen (M. Bobtelsky und E. Jungreis; M. Bobtelsky u. Mitarb.) 376
Bestimmung von Kohlenstoff in Metallen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen (General Electric Co) 376
Bestimmung kleiner Sauerstoffmengen in Kupfer durch Isotopenverdünnungsanalyse (A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse). Mit 1 Textabbildung 377
Bestimmung von 0,3% metallischem Quecksilber auf verzinnten Kupferkontakten (G. T. Kerr, S. S. Macut und C. C. Neely) 378
Bestimmung von Mangan in Kupfer- und Eisenlegierungen (J. Kinnunen und B. Merikanto; H. Flaschka) 378
Bestimmung des Natriumgehaltes von Aluminiumlegierungen mittels Neutronenaktivierung (R. C. Plumb und R. H. Silverman) 378
Polarographische Bestimmung sehr geringer Mengen Cu, Pb, Cd und Zn in Leichtmetallen (D. J. Ferrett und G. W. C. Milner; G. C. Barker und I. L. Jenkins) 379
Unterscheidung der Berylliumbronzen von Aluminiumbronzen (C. Goldberg) 380
Photometrische Bestimmung von Zirkonium mit Alizarin S in Aluminiumlegierungen (E. C. Mills und S. E. Hermon; A. Mayer und G. Bradshaw) 380
Mikrovolumetrische Bestimmung von Blei in Zinn- und Bleilegierungen (Ch. Cimmerman und M. Ariel) 381
Nachweis von Tellur in Tellur-Bleilegierungen (E. G. Brown) 381
Bestimmung von Sauerstoff in Titan (J. Orsag) 381
Absorptiometrische Magnesiumbestimmung in Titan und seinen Legierungen (H. J. G. Challis und D. F. Wood) 382
Photometrische Magnesiumbestimmung in Elektronickel (C. L. Luke und M. E. Campell) 383
Mikrobestimmung von Kohlenstoff (V. I. Smirnova und B. F. Ormont; B. Ormont) 383

Seite

Eisen, Stahl (W. Koch; A. B. Šaevič; G. Graue, R. Marotz und A. Zöhler; G. H. Bush; J. R. Simmler, K. H. Roberts und S. M. Tuthill; B. E. Jaboulay; F. P. Landis und L. P. Pepkowitz) 384
Isolierung geringer Zinkmengen in Gesteinen, Böden und technischen Produkten (W. Geilmann und R. Neeb; H. Fischer und G. Leopoldi; W. Geilmann und R. Neeb) 388
Bestimmung von Bor in Silicaten (H. Kramer; J. R. Martin und J. R. Hayes) 389
Bestimmung von Borsäure in Gläsern und Emaillen (E. Eipeltauer und G. Jangg) 389
Bestimmung von Aluminium in Silicaten (G. W. C. Milner und J. L. Woodhead) 390
Photometrische Bestimmung sehr kleiner Vanadingehalte in Gesteinen mit Formaldoxim (M. Tanaka; N. A. Talvitie) 391
Berylliumbestimmung in Beryll (M. Sankar Das und V. T. Athavale; J. Huré, M. Kremer, F. le Berquier) 391
Volumetrische Bestimmung von Uran in uranarmen Erzen (W. M. Smit und S. Klinkhamer; R. B. Hahn und M. F. Kelley; M. Pourbaix u. Mitarb.; C. E. Bricker und P. B. Sweetser) 392
Spektrophotometrische Fluorbestimmung in Schlacken, Flugstaub und anderen Materialien (L. Bloch; J. M. Icken und B. M. Blank; G. Pietzka und P. Ehrlich) 393
Bestimmung von organisch gebundenem Natrium in Aluminatlösungen (H. Shehyn) 393
Chemische Kontrolle der Puzzolanzemente (N. Fratini; N. Fratini) 395
Nachweis kleiner Nitratmengen in den elektrolytischen Verchromungsbädern (J. Ibarz-Aznárez und J. B. Vericat-Raga) 395
Sulfatbestimmung in Verchromungsbädern (J. Ibarz-Aznárez und J. B. Vericat-Raga; H. H. Willard und R. Schneidewind) 395
Bestimmung von Thiosulfat und Sulfit in Kupfercyanid enthaltenden galvanischen Bädern (Gy. Straub und A. S. Kiss) 395
Tartratbestimmung in Kupfercyanidbädern (O. A. Ohlweiler und J. O. Meditsch) 396
Analyse von Zinksulfid- und Cadmiumsulfid-Phosphoren (S. B. Deal; R. Loofbourow und H. A. Frediani) 396
Nachweis von Epoxyden in erhitzten Fetten (C. Seelkopf; K. Blumrich und G. Bandel) 397
Absorptionsspektra von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen (L. C. Jones jr. und L. W. Taylor) 397
Bromatometrische Bestimmung von Phenolen in Gaswasser (L. Ettre, L. Herédy und M. Kovács; E. Kres; W. F. Koppeschar; L. von Erichsen und N. Rudolphi) 397
Polarographische Bestimmung von Magnesium in Kohle- und in Koksasche (K. G. Stone und N. H. Furman; L. J. Edgcombe und G. R. E. C. Gregory; L. J. Edgcombe und D. R. Hewett) 398
Bestimmung von kleinen Mengen Arsen in Kohlen (L. J. Edgcombe und H. K. Gold) 399
Erdöl und Erdölprodukte (L. L. Gent, C. P. Miller und R. C. Pomatti; C. W. Key und G. D. Hoggan; I. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; E. L. Gunn; A. G. Gassmann und W. R. O'Neill; C. R. Hodgkins und J. Hansen; R. M. Sherwood und F. W. Chapman jr.; F. W. Lamb, L. M. Niebylski und E. W. Kiefer; G. von Dyroff und P. Skiba; L. Granatelli; H. K. Hughes und J. W. Wilczewski; M. D. Grimes, J. E. Puckett, B. J. Newby und B. J. Heinrich; I. M. Kolthoff und W. E. Harris) 434
Bestimmung kleiner Wassergehalte in Bitumen (J. Yofe und E. Gherman) 438
Spektrographische Bestimmung von Elementen, die in geringen Mengen in Erdproben vorkommen (L. Lappi und O. Mäkitie; R. L. Mitchell und R. O. Scott; L. H. Ahrens) 438
Bestimmung des Redoxpotentials im Boden (W. Flaig, K. Scharrer und G. K. Judel) 439

Seite

Schnelle Bestimmung des Carbonatgehalts des Bodens (A. E. Martin und R. Reeve) 439
Bestimmung kleiner Mengen von Nitrat im Boden (J. Buckett, W. D. Duffield und R. F. Milton; H. Barnes) 440
Colorimetrische Bestimmung der lactatlöslichen Phosphorsäure im Boden (E. Manshard) 440
Mikrobestimmung von Fluor in Pflanzen (R. Fabre, R. Truhaut und A. Rouquette) 441
Bestimmung von Quecksilber auf Getreidekörnern (D. K. Cunningham und J. A. Anderson; Lepper) 441
Stickstoff- und Phosphorbestimmung in pflanzlichem Material (V. V. Pinevič) 441
Ligninbestimmung (A. Soler und A. Carrasco; A. G. Norman und S. H. Jenkins; G. J. Ritter, R. M. Seborg und R. L. Mitchell) 442
Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Canavanin in Pflanzensamen (W. R. Fearon und E. A. Bell) 442
Nachweis einiger nicht flüchtiger, organischer Säuren, besonders Oxalsäure im Tabak (T. Perlusz und K. Jeney; R. B. Fischer, D. S. Parsans und R. Holmes) 442
Genauigkeit und Fehlergrenzen bei Analysen von Getreide und Futtermitteln (S. R. Miles und F. W. Quackenbush) 443
Bestimmung des Wassergehaltes in Kleber und in süßen Futterstoffen (W. R. Fetzer und L. C. Kirst; J. E. Cleland und W. R. Fetzer) 443
Bestimmung des Gesamt-, Protein- und Sulfatschwefels in pflanzlichen Futtermitteln (K. Scharrer und J. Jung; F. W. Klingstedt) 443
Bestimmung von geringen Mengen Diäthylstilboestrol in Futtermitteln (E. W. Cheng und W. Burroughs) 444
Bestimmung von Nicarbazin (C. R. Szalkowski, M. G. O'Brien, C. W. Stewart und W. J. Mader) 444
Chrombestimmungen in Kuhdünger (D. W. Bolin, R. P. King und E. W. Klosterman; K. M. Day) 445
Schädlingsbekämpfungsmittel (D. P. Johnson; J. Watt; J. W. Cook) . . . 445
Bestimmung von o-, m- und p-Kresol sowie Phenol in technischem Trikresol (J. Franc). Mit 1 Textabbildung 447
Nachweis einiger Antioxydantien in vulkanisiertem Kautschuk (R. A. Hively, J. O. Cole, C. R. Parks, J. E. Field und R. Fink) 447
Spektralphotometrische Bestimmung von Polystyrol und Styrol-Copolymeren in Alkydharz-Preßmassen und deren Vorprodukten (R. C. Hirt, R. W. Stafford, F. T. King und R. G. Schmitt) 448
Nachweis und Bestimmung von Kresolen, insbesondere o-Kresol in Kunststoffmassen (H. Wehle) 448
Nachwies kleiner Mengen ätherbrückenhaltiger Phenolharze (R. Kretz) . . 449
Halbmikrobestimmung von Harnstoff in Papier (A. L. Glass) 450
Quantitative spektrographische Analysen auf Metalle in Textilien (L. C. Block und D. C. W. Kwok) 450
Papierchromatographische Trennung der in der Riechstoffindustrie verwendeten Aldehyde und Ketone (K. E. Schulte nud C. B. Storp) . . . 450
Identifizierung und Bestimmung von Thioglykolsäure in Kaltdauerwellenpräparaten (H. Forster, A. Meyer und H. Volkart; H. Freytag; H. Kramer) 451
Identifizierung von Farbstoffen in kosmetischen Präparaten (J. Deshusses und P. Desbaumes; J. Deshusses und P. Desbaumes; D. H. Tilden) . . 451

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden

Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen in alkoholischen Tinkturen (C. Risch; C. Risch) 153
Colorimetrische Bestimmung des Gesamtgehaltes an Triterpensäure in Labiaten (C. H. Brieskorn und M. Briner) 154
Bestimmung von Inosit (F. J. Bandelin, H. E. Deane und R. E. Pankratz) . 154

Seite

Mikrochemischer Nachweis der Analgetica Polamidon, Ticarda, Cliradon, Dromoran, Dolantin (J. Breinlich; C. Griebel; G. Cronheim und P. A. Ware; J. Breinlich; E. Vidic; E. Vidic; J. Breinlich; E. Vidic) 452
Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Sulfonamiden (J. Vulterin und J. Zýka) 453
Getrennte Bestimmung von 1,8-Dioxy-anthron- und -anthrachinonderivaten (K. Tsukida und N. Suzuki; S. Shibata) 454
Bestimmung von Cantharidin in Canthariden (C. G. van Arkel und M. Meijst; L. Du Bois; R. Fischer und H. Ruess) 454
Papierchromatographischer Nachweis von Dioscin und verwandten Saponinen (T. Tsukamoto, T. Kawasaki, A. Naraki und T. Yamauchi) 454
Bestimmung von Diäthylstilboestrol (J. M. Goodyear, L. S. Hatfield und M. M. Marsh) 455
Photometrische Bestimmung von g-Strophantin (J. Richter; J. Richter). . 455
Papierelektrophoretische Trennung von Antipyrin, Aminopyrin und Sulpyrin (Y. Kinoshita und S. Moriyama) 455
Bestimmung von 1-(p-Oxyphenyl)-2-methylamino-äthanoltartrat (J. Blažek; R. Kalvoda und J. Zýka) 455
Alkaloide (T. Kashima; W. E. O'Malley, J. W. Forrest und J. C. Krantz jr.; R. S. Browning, S. E. Wiberley und F. C. Nachod; V. Kwasniewski; A. Mariani; Guarino; R. Fischer und K. Folberth; H. Böhme und R. Strohecker; R. Strohecker; J. Tuzson und G. Vastagh; H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead; J. Tuzson und G. Vastagh; A. Stoll und A. Rüegger; E. H. Sakal und E. J. Merrill) 456
Colorimetrische Bestimmung von 2-Carbäthoxythio-1-methylglyoxalin (R. A. McAllister) 460
Polarographische Bestimmung von Neoeserin (B. Novotný; P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall) 460
Identifizierung und Eigenschaften von Drosera-Tinktur (J. Moraux, P. Gonnon und J. Lacroute; A. Denoël) 460

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden

Ermittlung des Sauerstoffverbrauchs bei Fermentreaktionen (G. Schenk und G. Berg; F. Tödt) 46
Ultrarotanalyse zur Identifizierung der bei der Papierchromatographie von biologischem Material isolierten Stoffe (T. Y. Toribara und V. di Stefano; U. Schiedt; U. Schiedt) 47
p_H-Messungen im lebenden Gewebe (L. Held und H. Maske; T. von Lanz und G. Malyoth) 47
Prüfung von Atmungssauerstoff (K. Kuntze und H. Duda) 47
Verbesserung der van Slykeschen Apparatur zur manometrischen Bestimmung der Blutgase (N. Zöllner und E. Zeilinger) 48
Anwendung der Polarographie in der Biochemie zur Bestimmung von Metallen, Eiweiß und von Ketosteroiden (J. de Waal; R. Brdička; J. K. Wolfe, E. B. Hershberg und L. F. Fieser; J. Barnett, A. A. Henley und C. I. O. R. Morris; C. I. O. R. Morris und P. C. Williams) 48
Bestimmung von Kalium (B. Kramer und F. F. Tisdall; H. Chomse und I. Arend) 48
Mikrobestimmung des Kupfers in Geweben (C. Chatagnon und P. Chatagnon) 49
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Blutserum (A. Hilgers) 49
Bestimmung des Magnesiums in Rinderblutserum (M. Okamoto und J. W. Thomas; H. O. Kunkel, P. B. Pearson und B. S. Schweigert) 49
Komplexometrische Calciumbestimmung im Serum mit Murexid (F. W. Fales; N. J. Poulie; E. P. Clark und J. B. Collip; K. van Asperen und I. van Esch) 50
Polarographische Bleibestimmung in Körperflüssigkeiten und Organen (Ch. D. Proctor und Y. T. Oester) 51

Seite

Bestimmung des anorganischen Blutjodes neben organisch gebundenem Jod (E. Klein; E. Klein) 51
Radiochemische Bestimmung von ^{60}Co in biologischem Material (R. Ballentine und D. D. Burford). Mit 1 Textabbildung 52
Mikrobestimmung von Methanol in biologischen Flüssigkeiten (M. Feldstein und N. C. Klendshoj) 53
Bestimmung von Alkohol in biologischen Flüssigkeiten (M. Bodanski und S. Levine; Ch. D. Proctor und Y. T. Oester) 53
Bestimmung von Alkohol in Blut, Serum oder Urin (E. Vidic) 54
Identifizierung der hochmolekularen Alkohole des menschlichen Haarfetts (R. A. Brown, W. S. Young und N. Nicolaides; E. V. Rudloff; W. J. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, A. W. Weitkamp und R. F. Marschner) 54
Kennzeichnung von Carbohydrasen auf Pherogrammen (L. R. Wetter und J. J. Corrigal; D. Keilin und E. F. Hartree; H. G. Kunkel und A. Tiselius) 55
Mikrobestimmung des Äthers in Geweben und Organen (M. Kapczyñska, M. Mazur und K. Ryglewicz; M. Mazur) 55
Mikroionophorese von Aminen (F. Hagihara) 56
Photometrische Bestimmung geringer Mengen Aceton insbesondere in Blut und Harn (H. Böhme und O. Winkler; H. Böhme und O. Winkler; G. R. Lappin und L. C. Clark) 56
Bestimmung der organischen Säuren im Urin (R. Nordmann, O. Gauchery, J.-P. du Ruisseau, Y. Thomas und J. Nordmann) 57
Enzymatische Mikrobestimmung von Acetat in biologischen Medien (R. W. von Korff) 57
Charakterisierung von Guanidinderivaten biologischen Ursprungs (S. Lissitzky, I. Garcia und J. Roche; J. Blass, M. Macheboeuf und P. Rebeyrotte; W. Grassmann, K. Hannig und D. Knedel) 58
Isolierung von Propionylcholin aus Rindermilz (J. E. Gardiner und V. P. Whittacker) 58
Feststellung der Pseudochinolinesteraseaktivität im menschlichen Blutserum (C. L. Harders und J. M. van Mulken) 58
Mikrobestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Harn (W. Keup) . . . 59
UV-spektrophotometrische Bestimmung von Barbituraten im Blut und Urin (N. E. W. McCallum; Walke, Fisher und McHugh) 59
Proteinbestimmung im Blut (C. Meyer; Looney und Walsh) 60
Bestimmung des Albumingehaltes in Serum, Urin u. a. (E. Dannenberg) . . 60
Papierelektrophoretische Serumanalyse (H. K. Oosterhuis; J. Gleiss und K. Hinsberg; Th. Wieland und E. Fischer; G. A. J. van Os; F. Turba und A. J. Enenkel; W. Grassmann und K. Hannig; J. Pieper und H. Molinski; F. Segovia-García; M. J. Schulte; F. V. Flynn und P. de Mayo; M. J. Schulte; L. Heilmeyer, R. Clotten, I. Sano, A. Sturm jr. und A. Lipp; H. Michl; B. Kickhöfen und O. Westphal; W. Grassmann und K. Hannig; V. Martínez-Llinares, M. Valle-López, M. del R. Castiñeira und D. T. Roldán; A. Kolin; J. Hartung; F. J. Keuning; W. G. Dangerfield und E. B. Smith; W. P. McKinley, W. A. Maw, W. F. Oliver und R. H. Common; F. V. Flynn und P. de Mayo; P. Jollès und J. de Repentigny). Mit 2 Textabbildungen 60
Fadenelektrophorese (H. G. Nöller) 66
Papierelektrophoretische Trennung antigener Komponenten von Tuberculin (J. M. Rhodes und E. Sorkin; H. G. Kunkel und A. Tiselius; W. Grassmann und K. Hannig) 66
Papierchromatographisches Verhalten von Eiweißstoffen (K. Macek) . . . 66
Photometrische Mikrobestimmung von Plasmafibrinogen (A. Saifer und A. Newhouse; P. R. Morrison) 66
Papierchromatographische Blutzuckerbestimmung bei der Honigbiene (C. von Czarnowski) 67
Colorimetrische Bestimmung von Chondroitinsulfat und Hyaluronsäure (N. di Ferante) 58

Seite

Ultramikrobestimmung von Glykogen in der Leber (J. Fong, F. L. Schaffer und P. L. Kirk; H. Stern und P. L. Kirk) 68
Colorimetrische Bestimmung von Gentisinsäure und Salicylsäure in Blutserum (R. Rudkowski) 69
Trennung von Aureomycin und Terramycin (R. J. Hickey und W. F. Phillips) 69
Spektrophotometrische Bestimmung von Tetracyclin, Oxytetracyclin und Chlortetracyclin (R. Intonti und F. Cotta-Ramusino) 69
Papierchromatographie von Chlortetracyclin (M. Dohnal und J. Bialá) . . . 70
Bestimmung von Serumcholesterin (A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle) . . 70
Fluorescenzreaktionen von Steroiden (J. W. Goldzieher, J. M. Bodenchuk und Ph. Nolan; J. W. Goldzieher, J. M. Bodenchuk und Ph. Nolan) . . 70
Trennung und Identifizierung von Mischungen von C_{21}- und C_{19}-Steroiden durch Papierchromatographie (L. R. Axelrod und M. Goldstein; R. B. Burton, A. Zaffaroni und E. H. Keutman; L. R. Axelrod) 71
Papierchromatographische Abtrennung des Aldosterons (H. Schmidt und Hj. Staudinger; H. Schmidt und Hj. Staudinger) 72
Bestimmung von Chenodesoxycholsäure (B. Isaksson) 72
Papierchromatographie der Oestrogene (P. H. Jellinek; R. B. Burton, A. Zaffaroni und E. Keutman) 72
Routinebestimmungen von Pregnandiol und Pregnantriol im Urin (A. Bongiovanni, G. W. Clayton jr. und B. Lawrence) 72
Bestimmung von Corticoiden im Urin (W. J. Reddy, D. Jenkins und G. H. Thorn; D. A. V. M. Lampe-Hintzen; L. G. Huis in't Veld und E. M. E. Zeiss) 73
Unterscheidung verschiedener Saponine (J. L. Fontán-Candela) 73
Elektrophoretische Differenzierung der verschiedenen Formen des menschlichen Hämoglobins (I. H. Scheinberg, R. S. Harris und J. L. Spitzer; D. L. Drabkin; H. M. Dintzis; H. G. Kunkel und A. Tiselius) 73
Chromatographische Trennung der Methylester von Dicarboxylporphyrin (T. C. Chu und E. Ju-Hwa Chu) 74
Bestimmung von Bilirubin (B. Zak, N. Moss, A. J. Boyle und A. Zlatkis) . 74
Oscillographisch-polarographische Bestimmung der Reinheit von Penicillin G (J. Heyrovský; J. Heyrovský) 75
Bestimmung von Phenylessigsäure und Phenylacetamiden in Penicillingärflüssigkeiten (S. C. Pan und D. Perlman; R. Kapeller-Adler) 75
Bestimmung von Purinen in nucleinsäurearmen Material (I. W. McDonald; R. Markham und J. D. Smith; E. R. Holiday und E. A. Johnson; J. D. Smith und R. Markham; G. R. Wyatt) 76
Bestimmung von Harnsäure und Allantoin in Geweben (F. Giannini und U. Zingoni) 76
Nucleinsäure und Abkömmlinge (Y. Moulé; F. Turba, H. Pelzer und H. Schuster; W. E. Cohn und C. E. Carter; F. Turba und H. J. Enenkel; Y. Khouvine, F. Baron, J. Grégoire, M.-L. Hirsch, B. Lubochinsky, M. Mortreuil und J. P. Zalta; D. C. Burke; Foster; C. Carruthers und V. Suntzeff; P. Feigelson, J. N. Williams jr. und C. A. Elvehjem). Mit 1 Textabbildung 77
Enzymatische Bestimmung von Adenosintriphosphat (T. Bucher; B. W. Holloway; F. Lipmann und L. C. Tuttle; B. Axelrod und R. S. Bandurski; C. Neuberg und H. Lustig) 80
Papierchromatographischer Nachweis von Opiumalkaloiden und Morphinderivaten in Urin und tierischem Gewebe (G. J. Mannering, A. C. Dixon, N. V. Carroll und O. B. Cope) 155
Trennung und Analyse von Serumenzymen durch Papierelektrophorese (R. W. R. Baker und C. Pellegrino) 156
Papierchromatische Untersuchung von Podophyllin (C. Jørgensen und H. Kofod; J. Hartwell und W. Detty) 157
Bestimmung von Carnitin (E. Strack und I. Lorenz; E. Strack, H. Röhnert und I. Lorenz; H. M. Bregoff, E. Roberts und C. C. Dewliche; G. Brante; R. Engeland; E. Strack und K. Försterling) 157

Seite

Bestimmung von Probenecid (Benemid) in Körperflüssigkeiten (E. K. Tillson, G. S. Schuchardt, J. K. Fishman und K. H. Beyer) 157
Bestimmung von Inosit in Phosphatiden (P. Böhme und G. Richarz) . . . 158
Colorimetrische Bestimmungsmethode für Chloromycetin (W. Döll) 159
Bestimmung des Mannosidostreptomycingehaltes von Streptomycinpräparaten (E. M. Savickaja, B. P. Bruns, A. A. Korobickaja und V. D. Karceva; J. A. Kowald und R. B. McCormack) 159
Bestimmung des Reinheitsgrades von 3-Ketobisnor-4-cholen-22-al (I) (E. H. Jensen und W. A. Struck) 159
Colorimetrische Bestimmung von Cortison, Hydrocortison, Aldosteron und verwandten Steroiden (I. Clark) 160
Bestimmung von Natrium im Serum (J. C. Vanatta und C. C. Cox; J. C. Vanatta und I. Cushing; A. M. Butler und E. Tuthill) 461
Klinische Methode zur raschen Bestimmung von Calcium im Serum und anderen biologischen Flüssigkeiten durch Titration mit Komplexon (B. Rehell) 462
Nephelometrische Bestimmung von Calcium in Urin (G. S. Stewart, H. F. Bowen und E. M. Cullerton) 462
Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Bor in Blut, Harn und anderem biologischem Material (W. C. Smith jr., A. J. Goudine und J. N. Sivertson; J. T. Hatcher und L. V. Wilcox) 463
Kontinuierliche Bestimmung und Registrierung des rasch wechselnden CO_2-Druckes in den Lungenbläschen (C. R. Collier, J. E. Affeldt und A. E. Farr) 463
Polarographische Mikrobestimmung von Blei in Blut (R. Jensen) 464
Spezifische, fermentative Alkoholbestimmung im Blut (G. Dotzauer) . . . 464

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden

Systematische toxikologische Analyse (G. W. Roche und H. N. Wright) . . 239
UV-photometrische Bestimmung von Alkaloiden (E. Berman und H. N. Wright) 240
Toxikologischer Nachweis von Barbituraten und Sulfonamiden (W. Arnold und L. Ebert; F. Lüdy-Tenger; H. Kaiser und W. Lang; W. Lang und H. Stephan; W. Lang; H. Kaiser) 399
Nachweis von E 605 in Organteilen oder Speiseresten (J. Derkosch, H. Jansch; P. Leutner und F. X. Mayer; P. R. Averell und M. V. Norris; W. Schwerd und G. Schmidt) 399
Toxikologischer Nachweis von Dromoran (3-Oxy-N-methyl-morphinantartrat), Morphin, Dilaudid, Cardiazol, Coramin und Atropin (H. Kaiser und H. Jori) 400

Druckfehlerberichtigungen 400, 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für analytische Chemie der Karls-Universität in Prag

Photometrische Bestimmung von Nitrit mit Rivanol

Von

Miloš Svach und Jaroslav Zýka

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 13. Juli 1955)

Die Reaktion zwischen der primären Aminogruppe und salpetriger Säure unter Bildung von Diazoverbindungen ist schon lange bekannt. Griess[1] beobachtete die Farbreaktion von salpetriger Säure mit 1,3-Diamino-5-benzoesäure. Einige Jahre später endeckte er[2] die sehr empfindliche Umsetzung mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin, die auch heute noch viel benutzt wird. Während aber die mit diesen Reagentien erhaltene Färbung dauernd schwankt, gibt nach W. M. Rubel[3] das Rivanol (2-Äthoxy-6,9-diaminoacridiniumchlorid) mit Nitrit in Gegenwart von verdünnter Salzsäure eine sehr beständige Rotfärbung. Rubel empfahl die Reaktion zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Nitrit in Wässern und in Pökelfleisch. Das Verfahren hat jedoch bisher anscheinend keine größere Anwendung gefunden. Es schien uns deshalb von Interesse, seine Brauchbarkeit unter Verwendung photometrischer Meßmethodik neu zu untersuchen.

Zunächst wurde die Lichtabsorption der roten Farbstofflösung im Wellenlängenbereich 410—600 mμ mit Hilfe des Fischer-Spektrophotometers gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Man erkennt, daß das Absorptionsmaximum der Lösung bei 515 mμ liegt. Bei Benutzung von Filterphotometern führten wir die Messungen bei 525 mμ (Grünfilter) durch.

Tabelle 1. *Lichtabsorption der Nitrit-Rivanollösung*

mμ	E. 100	mμ	E. 100	mμ	E. 100
410	11,4	490	20,5	545	19,6
430	10,1	510	22,6	560	15,2
450	12,5	515	23,0	580	9,2
470	16,5	530	22,0	600	2,8

Wie aus Tab. 2 (S. 2) zu entnehmen ist, behält die rote Lösung ihre Farbintensität etwa 50 min unverändert bei; dann beginnt die Lösung ganz allmählich zu verblassen.

Erst nach langer Zeit (24 Std) sinkt die Extinktion um 8 Einheiten der letzten Stelle.

Tabelle 2. *Einfluß der Zeit auf die Extinktion*

min	E. 100	min	E. 100	min	E. 100	min	E. 100
10	5,25	30	5,25	50	5,25	70	5,20
20	5,25	40	5,25	60	5,20	80	5,18

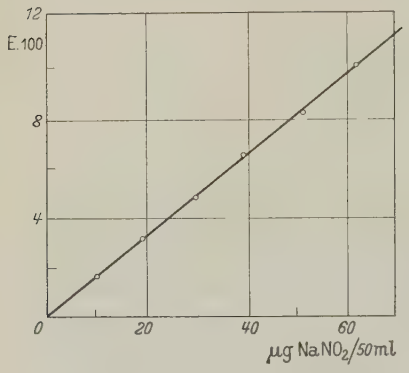

Abb. 1. Eichkurve für die Bestimmung von Nitrit mit Rivanol

Das Lambert-Beersche Gesetz ist in dem Bereich der Nitritkonzentration 0—60 µg $NaNO_2$/50 ml Lösung streng gültig (vgl. Abb. 1). Die Fehler der Bestimmung liegen innerhalb der photometrischen Meßgenauigkeit.

Störungen verursachen nur größere Mengen von Bromiden. Das Verfahren ist einfach durchzuführen und für Nitrit spezifisch. Es wurde bereits mit Erfolg für die Bestimmung von Amylnitrit, Äthylnitrit und Glyceryltrinitrat angewendet.

Arbeitsvorschrift

Die Probelösung (1 ml entspricht 10 µg $NaNO_2$) wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,5%iger Rivanol-Lösung versetzt, dann setzt man 15 ml 6 n Salzsäure hinzu, schüttelt kurz durch und füllt mit redestilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die Messung kann sofort bei 525 mµ erfolgen. Die Färbung bleibt während etwa 50 min unverändert.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionsbedingungen zur colorimetrischen Bestimmung von Nitrit mit Rivanol untersucht. Die Bestimmung ist einfach durchzuführen und für Nitrit weitgehend selektiv. Die Farbenintensität ist von der Konzentration der salpetriger Säure linear abhängig.

Literatur

[1] Griess, P.: Liebigs Ann. Chem. **154**, 333 (1870); vgl. diese Z. **10**, 92 (1871). —
[2] Griess, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 427 (1879); vgl. diese Z. **18**, 597 (1879). —
[3] Rubel, W. M.: Z. Unters. Lebenmittel **60**, 588 (1930); vgl. diese Z. **88**, 140 (1932).

Dr. M. Svach, Ostrau V, Dolní 2 (Tschechoslowakei)

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair (S. India)

Photochemical Estimation of Mercuric Chloride by Eder's Reaction with Ceric Ion as Sensitiser

By
M. N. Sastri and Ch. Kalidas

(Eingegangen am 18. Juli 1955)

The methods available for the volumetric estimation of mercuric chloride are based on the reduction to calomel or elemental mercury and subsequent reaction with a standard oxidant. The British Pharmacopoea method[1] first studied by Rupp[7] consists in the reduction of mercuric chloride to mercury with formaldehyde, in alkaline solution. After acidifying the mixture with acetic acid an excess of standard iodine solution is added and the unreacted portion titrated with sodium thiosulphate. Ebler[2] reduced mercuric salts in ammoniacal solution with excess of hydrazine while Feit[4] employed arsenite for the purpose. Another method[8] frequently recommended is the reduction of the mercuric chloride with phosphorous acid and estimation of calomel formed (after washing it free from the reducing agent) either with iodine or iodate.

The light sensitiveness of a mixture of mercuric chloride and ammonium oxalate, called Eder's solution, is very well known. The reaction

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 2CO_2$$

first discovered by Planche[6] and later studied by Eder[3] and several other workers, was found by Winther[9] to be sensitised among others, by ceric ions and even traces of ferric iron. The sensitising action of ferric salts as also that of uranyl salts has been employed by Gopala Rao and Ramacharlu[5] for the volumetric estimation of mercuric chloride.

We have now observed that ceric ions sensitise the Eder's reaction and bring about quantitative precipitation of calomel in a very short time, thus making a rapid estimation of mercuric chloride possible.

Experimental

Solutions. A 0.05 M mercuric chloride solution and a 0.05 M ammonium oxalate solution are prepared from B.D.H. AnalaR quality samples.

As a check, the mercuric chloride solution is standardised according to the British Pharmacopoea method[1].

A 0.1 M stock solution of ceric ammonium nitrate in 1 N nitric acid is prepared from a chemically pure sample supplied by Fairmount Chemical Co., Newark. This is diluted to the required concentration from time to time. The dilution should be

made fresh since the ceric ions undergo hydrolysis at lower acid concentrations. The standard solution of iodine (0.05 N) used for estimating the calomel should contain at least 50 gms. of potassium iodide per litre. Double distilled water is used throughout the investigation.

Source of Light. A super high pressure mercury Repro lamp HPR 125 W made by Philips Electrical Co. is used as a light source for irradiating the reaction mixtures. The lamp is fixed in a vertical position, the distance between the ground and the bottom of the bulb being kept constant throughout at 17 cms.

Procedure. 5 ml. of mercuric chloride solution, 10 ml. of ammonium oxalate solution and 0.1 ml. of a 0.01 M ceric ammonium nitrate (freshly diluted) are taken in a 100 ml. pyrex conical flask and exposed directly under the lamp for different lengths of time. The mixture is then treated with excess of standard iodine solution, the flask being shaken for a few minutes until the calomel formed is dissolved. The unreacted iodine is then estimated with a standard solution of sodium thiosulphate. From this, the concentration of mercuric chloride is calculated.

Table 1.
Mercuric chloride taken = 0.2305 millimols

Time of exposure in minutes	Mercuric chloride found in millimols
5	0.1580
10	0.2165
15	0.2300
20	0.2300
25	Grey mercury formed

Results

The results are recorded in table 1.

It may be seen from the table that the formation of calomel is complete in 15—20 minutes.

We next investigated the effect of changing the concentration of the sensitiser on the rate of the reaction and observed that at lower concentrations the reaction was slow and at higher concentrations grey mercury was formed in 15—20 minutes as can be seen from table 2.

In view of the fact that the reduction of mercuric chloride to grey mercury is facilitated in alkaline solutions, experiments were made by buffering the reaction mixtures at various p_H values between 3.5 and 5.0 to see if the mercury formation could be prevented even when the solutions were exposed for longer times. The original reaction mixture was found to have a p_H of 5.0. Standard acetate-acetic acid buffers of p_H 3.5, 4.0 and 4.6 were prepared and 10 ml. of each buffer was added to the reaction mixture containing 5 ml. of mercuric chloride (0.05 M) and 10 ml. of ammonium oxalate (0.05 M) and estimations of the calomel formed were made as usual. Results recorded in table 3 show that with decreasing p_H the time taken for the quantitative formation of calomel increased but the formation of mercury thereafter could not be prevented.

It is also observed by us that the concentration of ammonium oxalate necessary to bring about complete reduction should be about four times the theoretical quantity required for the complete reduction of mercuric chloride to calomel in about fifteen minutes. At lower concentrations the time required for the completion of the reaction was longer.

Experiments carried out with oxalic acid instead of ammonium oxalate resulted in the reaction showing down to a great extent while those carried out with sodium oxalate resulted in the formation of grey mercury. This is obviously due to the lower p_H of the solution in the former case and higher p_H in the latter.

It is interesting to note that exposures of the mixtures containing the sensitiser to a 1000 W tungsten filament lamp even for long periods resulted in formation of only very small quantities of calomel.

Table 2. *Mercuric chloride taken = 0.2305 millimols*

ml of sensitiser added (0.02 M)	Time of exposure in minutes	Mercuric chloride found in millimols
0.05	5	0.1580
	15	0.2300
	20	0.2300
0.10	5	0.1650
	15	0.2288
	20	0.2310
0.25	5	0.1768
	15	0.2315
	20	Grey mercury formed

Table 3. *Mercuric chloride taken = 0.2305 millimols*
Sensitiser added = 0.1 ml. of 0.01 M ceric ammonium nitrate

p_H	Time of exposure in minutes	Mercuric chloride found in millimols
3.5	30	0.1885
	45	0.2300
	60	Grey mercury formed
4.0	20	0.2305
	30	Grey mercury formed
4.6	15	0.2310
	20	Grey mercury formed

Recommended Procedure

From these investigations, we recommend the following procedure for the photochemical estimation of mercuric chloride.

Add to a solution containing mercuric chloride, ammonium oxalate (about four times the theoretical quantity) and 0.1 ml. of freshly prepared 0.01 M ceric ammonium nitrate solution. Expose the mixture under a Philips Repro lamp for 15 to 20 minutes. Add an excess of a standard solution of iodine. Shake the mixture for a few minutes until all the calomel is dissolved and titrate the unreacted iodine with sodium thiosulphate.

Table 4

Mercuric chloride taken in millimols	Mercuric chloride found in millimols
0.2305	0.2300
0.4500	0.4460
0.1125	0.1140
0.2250	0.2260
0.1800	0.1810
0.0900	0.0880
0.3600	0.3580
0.1500	0.1490

We have made numerous estimations of mercuric chloride solutions over a wide concentration range. The results were in good agreement with those obtained by the British Pharmacopoea method. Some of them are given in table 4.

Summary

It has been shown that the sensitising action of ceric salts on Eder's reaction could be employed for the quantitative estimation of mercuric chloride by determining the calomel formed iodometrically. The photochemical reduction to calomel is complete in about 15 minutes.

Our thanks are due to Prof. G. Gopala Rao for his interest in the work.

References

[1] British Pharmacopoea 1948, p. 228. — [2] Ebler, E.: Z. anorg. allg. Chem. **47**, 377 (1906); cf. Z. analyt. Chem. **46**, 441 (1907). — [3] Eder, J. M.: Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1879**, 240; cf. Z. analyt. Chem. **19**, 351 (1880). — [4] Feit, F.: Z. analyt. Chem. **28**, 314 (1889). — [5] Gopala Rao, G., and P T. Ramacharlu: Proc. nat. Inst. Sci. India 8, 383 (1942); **9**, 67 (1943). — [6] Planche, W.: J. Pharmac. Chim. **49** (1850). — [7] Rupp, E.: Arch. Pharmaz. **243**, 300 (1905); cf. Z. analyt. Chem. **46**, 440 (1907). — [8] Vogel, A. I.: Text book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, 1953 p. 363. — [9] Winther, C.: Z. wiss. Photogr. **7**, 409 (1909); **8**, 197 (1910); **9**, 205 (1911).

Dr. M. N. Sastri, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Beitrag zur Mikro-C-H-Analyse: Nickel als Reduktionsmittel für Stickoxyde

Von

Gerald Kainz und **Ferdinand Schöller**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1955)

In den Beiträgen zur Mikro-C-H-Bestimmung nach Pregl wird vielfach die Bleidioxydschicht, die zur Absorption der Stickoxyde dient, als empfindlichste Stelle der Apparatur bezeichnet. Es wurden deshalb verschiedene Reagentien zum Ersatz des Bleidioxyds in Vorschlag gebracht, die meist außerhalb des Verbrennungsrohres angeordnet sind: z. B. Mangandioxyd[1, 3] konz. Schwefelsäure mit Zusätzen[2, 4–6] u. a.

In letzter Zeit wendete sich das Interesse in steigendem Maße dem Kupfer zu, das allgemein als ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Stickoxyde bekannt ist, doch konnte es anfangs nur für wenige Analysen verwendet werden, da es durch den Sauerstoff des Verbrennungsgases zu schnell oxydiert wird. Erst vor kurzem ist es gelungen, die Bedingungen für die C-H-Analyse mit Kupfer so zu gestalten, daß die Kupferschicht zumindest für eine Tagesserie ausreicht (Wurzschmitt[11], Unterzaucher[10], Kainz[7]).

Neulich haben wir[8] nun die Faktoren, die für die Verwendung von Kupfer zur serienmäßigen C-H-Bestimmung maßgebend sind, eingehender beleuchtet, wobei wir die Leistungsfähigkeit der Kupferschicht (von 7 cm Länge) auf 14 Analysen erhöhen konnten, bevor sie wiederum regeneriert werden mußte. Da damit eine gewisse Grenze für die Leistungsfähigkeit der Kupferschicht erreicht sein dürfte, fragten wir uns, ob nicht auch andere Metalle an die Stelle des Kupfers treten könnten. Auf Grund unserer Erfahrungen mit Kupfer mußten für das gesuchte Metall folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. vollständige Reduktion der Stickoxyde zu Stickstoff,
2. keine merkliche Einwirkung auf die Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd und Wasser (durch Reduktion oder Adsorption),
3. relativ hoher Schmelzpunkt.

Bei Durchsicht der Literatur fanden wir die ausgezeichnete und sehr sorgfältige Untersuchung von KURTENACKER[9], der bereits seinerzeit verschiedene Metalle auf ihre Eignung bei der Makroanalyse untersucht hat, wobei sich neben Kupfer auch Nickel gut bewährte und für mehrere Analysen verwendbar war.

Wir haben daher schwammförmiges Nickel hergestellt, denn entsprechend den Erfahrungen, die wir bei Kupfer gewonnen haben, muß das Präparat eine möglichst große Oberfläche besitzen. Mit diesem schwammförmigen Nickel führten wir nun C-H-Bestimmungen nach unserem bisherigen Verfahren[8] durch. Hierbei haben wir folgende Beobachtungen gemacht: Nickel reduziert genau so zuverlässig wie Kupfer die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen auftretenden Stickoxyde, wobei in bezug auf die C-H-Bestimmung eine Temperatur von 500° C ausreichend scheint. Bei dieser Temperatur war noch keine merkliche Reduktion der Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd und Wasser zu beobachten. Zu prüfen war ferner, ob Nickel von der Reduktion her Wasserstoff festhält. Unter unseren Versuchsbedingungen stellten wir fest, daß ein auf diese Weise möglicher Fehler in die Fehlerbreite der Bestimmung fällt*.

Damit sind die von KURTENACKER[9] bei der Makroanalyse gemachten Beobachtungen auch für den Bereich der Mikroanalyse voll bestätigt. Darüber hinaus aber kamen wir zu dem Ergebnis, daß sich Nickel, zumindest bei unserer Mikro-C-H-Bestimmung, etwas besser als Kupfer eignet.

Zunächst ist die Nickelschicht etwas länger als eine Kupferschicht verwendbar. Eine 7 cm lange Schicht reicht für etwa 15 bis 20 Analysen.

* Oft war jedoch der erste Wasserstoffwert nach Regenerierung der verbrauchten Nickelschicht um 0,2% zu hoch. Diese Ungenauigkeit läßt sich aber umgehen, wenn man die Nickelschicht nach ihrer Regenerierung abkühlen läßt und neuerlich anheizt.

Weiterhin ist die Sinterung des Nickels beim Gebrauch etwas geringer als die des Kupfers. Wie wir kürzlich[8] bei Kupferpräparaten ausgeführt haben, ist deren Sauerstoffaufnahme von der Größe der Oberfläche abhängig. Durch Sinterung allerdings wird die Oberfläche allmählich verkleinert und so läßt auch die Wirksamkeit des Präparates nach. Daher haben wir schon bei Kupfer gefordert, daß die Betriebstemperatur nicht über 450°C hinausgehen soll und daß ferner die Reduktion der verbrauchten Kupferschicht möglichst schonend durchgeführt werden muß. Ansonsten führt die örtlich in Freiheit gesetzte Wärmemenge bei der Oxydation des Kupfers bzw. bei der Reduktion des Kupferoxyds zu einer Sinterung des Metalls. Da nun der Schmelzpunkt des Nickels um 368° C höher liegt als der des Kupfers, so ist der Vorteil des Nickels in dieser Hinsicht offenkundig.

Experimenteller Teil

Herstellung der Nickelschicht. Wie oben erwähnt, ist die Herstellungsart der Nickelschicht für die Aufnahmekapazität bezüglich Sauerstoff von großer Wichtigkeit. Das Nickel muß eine möglichst große Oberfläche besitzen; daher eignet sich schwammförmiges Nickel am besten*. Dieses stellt man sich wie folgt her (vgl. auch [9]): Nickelnitrat (p. a.) wird in einer Porzellanschale vorsichtig entwässert und so lange erhitzt, bis der Hauptteil des Nitrats unter Stickoxydentwicklung zersetzt ist. Nun wird das entstandene Nickeloxyd etwas zerkleinert und in ein Supremaxrohr eingefüllt. Die Reduktion erfolgt mit Wasserstoff (aus einer Bombe) unter Erhitzen. Hierzu kann durchaus ein schnellerer Wasserstoffstrom verwendet werden. Obwohl das Nickelpräparat dabei etwas zusammensintert, weist es noch immer eine genügend große Aktivität auf und ist für die Bestimmung gut verwendbar. Der Nickelschwamm wird anschließend in einer Reibschale zerkleinert. Durch Aussieben wird eine Korngröße von 0,3—0,5 mm abgetrennt und für die untenstehende Rohrfüllung verwendet.

Regenerierung der Nickelschicht. Den fortschreitenden Verbrauch der Nickelschicht bei der Bestimmung ersieht man aus der Bildung von schwarzgrünem

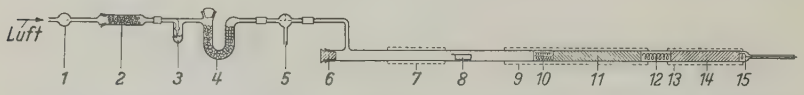

Abb. 1. Verbrennungsrohr zur Mikro-C-H-Bestimmung in stickstoffhaltigen organischen Substanzen. *1* Feineinstellhahn, *2* Trockenröhrchen (Anhydron), *3* Blasenzähler, *4* U-Rohr (mit Anhydron-Ascarit). *5* Dreiweghahn, *6* Gummiverschluß, *7* beweglicher Ofen, *8* Platinschiffchen/Substanz, *9* Langofen, *10* Silberwolle, *11* Kupferoxyd, *12* Silberspirale, *13* Ofen, *14* Nickel, *15* Silberspirale

Nickeloxyd. Im allgemeinen ist eine 7 cm lange Nickelschicht nach 15—20 Analysen verbraucht und muß mit Wasserstoff regeneriert werden. Dies wird bei etwa 300° C vorgenommen. Nach beendeter Reduktion erhöht man die Temperatur auf 500° C und vertreibt etwaige Wasserreste unter schnellerem Durchleiten von Wasserstoff.

Als Sicherheitsmaßnahme kann man am Ende der Nickelschicht eine kurze Nickeloxydzone (5 mm) anbringen, indem man nach der Reduktion vom Schnabel-

* Nickelproben, die aus feingeschnittenem Reinnickeldraht hergestellt waren, entsprachen nicht den Anforderungen; sie waren schon nach 1—2 Analysen gänzlich oxydiert.

ende her Luft einleitet. Dazu wird der getrocknete Luftstrom beim Dreiweghahn (vgl. Abb. 1) abgezweigt und über einen Verbindungsschlauch aus PVC beim Schnabelende eingeleitet; am vorderen Rohrende muß selbstverständlich der Verschluß entfernt sein. Bei unseren bisherigen Nickelpräparaten erübrigte sich diese Maßnahme, da bei 500° C kaum eine Zersetzung von Kohlendioxyd und Wasser feststellbar war.

Füllung des Verbrennungsrohres. Diese wird laut Abb. 1 vorgenommen.

Ausführung der Bestimmung. Diese erfolgt genau so, wie bereits früher[8] bei Kupfer angegeben ist, wobei eine Arbeitstemperatur der Nickelschicht von 500° C aufrechterhalten wird.

Zusammenfassung

Es wird die Verwendung von Nickel zur Reduktion der Stickoxyde bei der Mikro-C-H-Bestimmung empfohlen. Besonders bewährte sich schwammförmiges Nickel, das eine sehr große Oberfläche besitzt; eine Schicht von 7 cm reicht für 15—20 Analysen, bevor sie neuerlich regeneriert werden muß. Die Sinterung während des Gebrauches ist zufolge des hohen Schmelzpunktes des Nickels gering.

Wir danken den Langbein-Pfanhauser-Werken, Wien, für die freundliche Überlassung von Reinstnickel.

Literatur

[1] Belcher, R., u. G. Ingram: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52). — [2] Bürger, K.: Chemie **55**, 260 (1942). — [3] Corwin, A. H.: 94th meeting Amer. chem. Soc., Sept. 9 (1937). — [4] Elving, P. J., and W. R. McElroy: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 660 (1941). — [5] Etienne, A., u. R. Mileur: Ann. Chim. analyt. **28**, 215 (1946). — [6] Iremescu, J., u. B. Popescu: diese Z. **128**, 185 (1948). — [7] Kainz, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **35**, 569 (1950); **39**, 166 (1952); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52); **140**, 296 (1953). — [8] Kainz, G., A. Resch u. F. Schöller: Mikrochim. Acta (Wien) (im Druck). — [9] Kurtenacker, A.: diese Z. **50**, 548 (1911). — [10] Unterzaucher, J.: Chemie-Ing.-Techn. **22**, 39 (1950); s. auch Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 712 (1951); vgl. diese Z. **132**, 291 (1951); **136**, 217 (1952). — [11] Wurzschmitt, B.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 625 (1951).

Dr. G. Kainz, Mikroanalyt. Labor des II. Chem. Univ.-Inst.,
Wien IX, Währinger Str. 38

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main
(Leiter: Prof. Dr. Dr. W. Diemair)

Die papierchromatographische Trennung von Kreatin und Kreatinin und die quantitative Bestimmung von Gesamtkreatinin in Lebensmitteln

Von

L. Acker, W. Diemair, D. Pfeil und G. Schiffner

(Eingegangen am 2. August 1955)

Die colorimetrische Bestimmung des Kreatinins, die auf O. Folin[1] zurückgeht, beruht auf der von M. Jaffé[3] entdeckten Farbreaktion des Kreatinins mit Pikrinsäure in alkalischer Lösung. Bei der Kreatininbestimmung in Lebensmitteln, besonders in Fleischbrühwürfeln, wo der Kreatiningehalt für die Beurteilung wichtig ist, werden störende Stoffe, die unter diesen Bedingungen ebenfalls eine Färbung liefern, durch Oxydation mit $KMnO_4$ zerstört. Dabei greift ein Überschuß allerdings auch Kreatinin an. Das Verfahren stammt von T. Sudendorf u. O. Lahrmann[6] und wurde von H. Riffart u. H. Keller[5] für die stufenphotometrische Bestimmung modifiziert. Da in dunkelgefärbten Lösungen die Erkennung des richtigen Farbtones, der das Ende der Oxydation der störenden Farbstoffe anzeigen soll, recht schwierig ist, so liegt hier eine erhebliche Fehlermöglichkeit. Dann kann auch bei dunkelfarbigen Erzeugnissen die photometrische Auswertung durch die Eigenfarbe erschwert werden; so wird z. B. bei Hefeextrakten durch diese Eigenfarbe Kreatinin vorgetäuscht. Die Einflüsse störender Stoffe hat H. Hadorn[2] durch Anwendung der Säulenchromatographie ausgeschaltet.

Wir haben nun untersucht, welche Möglichkeit für die Abtrennung des Kreatins und Kreatinins die Papierchromatographie bietet. Wenn auch für die Beurteilung der angeführten Lebensmittel lediglich der Gesamtkreatiningehalt interessiert, so haben wir uns doch auch mit der papierchromatographischen Trennung von Kreatin und Kreatinin beschäftigt. G. A. Maw[4] hatte beim Arbeiten mit Butanol als Fließmittel nur niedrige R_f-Werte (Kreatin 0,04, Kreatinin 0,20) erhalten. Bei Verwendung unseres auch bei der Trennung von Zuckern bewährten Lösungsmittels Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), dessen organischer Phase noch 20% Methanol zugesetzt sind, haben wir mit Whatman-Papier Nr. 1 bei 23° C für Kreatinin einen R_f-Wert von 0,55 und für Kreatin einen solchen von 0,42 erhalten. Die beiden Verbindungen sind also sehr gut vonein-

ander zu trennen. Zum Entwickeln trocknet man das Chromatogramm bei 100° C, besprüht dann mit 2 n Natronlauge und anschließend mit 1,2%iger Pikrinsäurelösung. Die farbigen Reaktionsprodukte lassen sich auf einfache Weise im Reagensglas mit Wasser ausziehen und können zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden. Da in Lebensmitteln nur die Bestimmung des Gesamtkreatinins erforderlich ist, haben wir versucht, das Kreatin unmittelbar auf dem Papier in Kreatinin umzuwandeln. Hierbei kommt es sehr auf die Konzentration der verwendeten Säure, auf die Temperatur und die Dauer der Behandlung an. Ein einfaches Erhitzen des Chromatogramms auf 120° C, so wie es von G. A. Maw[4] angegeben wird, reicht allerdings dazu nicht aus. Ein Erhitzen nach dem Besprühen mit Trichloressigsäure und Eisessig ergab sehr schwankende Werte, während die Umwandlung des Kreatins in Kreatinin nach dem Ablösen vom Papier durch Eindampfen mit Salzsäure bei zweistündiger Dauer sehr zuverlässig war. Wenn es nur auf das Gesamtkreatinin ankommt, ist es allerdings einfacher, wenn man die Umwandlung schon vor dem Chromatographieren vornimmt. Es erwies sich dabei weiterhin als zweckmäßiger, die Farbreaktion mit Pikrinsäure im Reagensglas nach Ablösen vom Papier vorzunehmen. Mit Hilfe eines Leitchromatogramms, das man mit den angeführten Reagentien entwickelt, wird die Lage des Kreatininfleckens ermittelt und danach das entsprechende Papierstück aus dem unentwickelten Chromatogramm ausgeschnitten.

Aufstellung der Eichkurve. 5—100 μg Kreatinin, abgemessen aus einer 0,1%igen Lösung, werden nach Verdunsten des Wassers mit je 1 ml 2 n Natronlauge und 1,2%iger Pikrinsäurelösung versetzt. Nach 10 min, nach denen maximale Farbentwicklung erreicht ist, werden 10 ml destilliertes Wasser zugegeben. Nach Ausschütteln wird die Intensität der entstandenen rotbräunlichen Färbung in 10 mm-Küvetten gegen eine Mischung der Reagentien im Zeiss-Wechsellicht-Photometer oder auch im Pulfrich-Photometer nach Vorschalten des Filters S 50 gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist in diesem Bereich erfüllt. Die Farbintensität bleibt bei 20° C während 2 Std unverändert, sinkt allerdings bei höheren Temperaturen, wie unsere Untersuchungen ergaben, merklich ab. So tritt z. B. bereits beim Stehenlassen bei 23° C ein geringer, aber nicht zu vernachlässigender Abfall ein.

Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit des Verfahrens haben wir bekannte Mengen an Kreatinin zwischen 5 und 90 μg auf das Papier aufgetragen, mit dem angegebenen Lösungsmittel chromatographiert und nach der in der nachstehenden Arbeitsvorschrift angegebenen Weise weiterbehandelt. Bei insgesamt 33 Bestimmungen wurden Abweichungen bis höchstens 3% (relativ) bei einem mittleren Fehler von rund 1% beobachtet. 5 μg Kreatinin können gerade eben noch erkannt werden.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Kreatinin in Fleischextrakten und ähnlichen Erzeugnissen

Je nach der Menge des vorhandenen Kreatiningehaltes werden 5—10 g des Erzeugnisses zu 100 ml in Wasser gelöst. Von etwa vorhandenem Fett wird durch Filtrieren abgetrennt. Von dieser Lösung werden 10 ml mit 10 ml 1 n Salzsäure auf dem siedenden Wasserbad im Verlaufe von mindestens 2 Std eingedampft. Der bei dieser Behandlung verbleibende schwarzbraune Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und mit 2 n Natronlauge gegen Lackmuspapier neutralisiert. Man füllt zu 10 ml auf und trägt von dieser Lösung 0,01—0,05 ml mit einer Blutzucker-Pipette oder der sehr exakt arbeitenden Agla-Mikrometer-Spritze* auf das Papier (Whatman Nr. 1 oder Schleicher & Schüll Nr. 2043b) auf und läßt die Flecken trocknen. Am Rande des Papiers läßt man in einem Leitchromatogramm eine reine Kreatininlösung oder noch besser die gleiche Lösung mitlaufen. Das letztere Vorgehen hat den Vorteil, daß dabei störende Einflüsse anderer Inhaltsbestandteile des zu untersuchenden Präparates berücksichtigt werden. Wir arbeiten in hohen Akku-Kästen nach dem absteigenden Verfahren unter Benutzung von Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) als Fließmittel, dessen organischer Phase noch 20% Methanol zugesetzt werden. Das Papier wird in den Kasten eingehängt und durch 2stündiges Hängenlassen über der wäßrigen Phase des Fließmittels mit Wasser gesättigt, worauf man mit der organischen Phase chromatographiert. Man kann natürlich auch andere Gefäße, Weckgläser, Standzylinder und dergleichen verwenden. Nach dem Trocknen werden die Leitchromatogramme am Rande des Papiers ausgeschnitten und durch Besprühen mit 2 n Natronlauge und anschließend mit 1,2%iger Pikrinsäurelösung (Trocknen an der Luft, nicht mit Warmluft) entwickelt. Mit Hilfe dieser Teststreifen wird die Lage des Kreatininfleckens auf dem Chromatogramm fixiert und der entsprechende Teil des Papiers ausgeschnitten. In einem Reagensglas wird der Papierstreifen mit 1 ml 2 n Natronlauge und 1 ml 1,2%iger Pikrinlösung übergossen und 10 min stehen gelassen. Nach Zugabe von 10 ml dest. Wasser schüttelt man so lange um, bis der gebildete Farbstoff völlig in Lösung gegangen ist, und filtriert. Man photometriert in einem geeigneten Photometer (wir haben das Zeiss-Wechsellicht-Photometer mit Filter S 50 und 1 cm-Küvette benützt) gegen eine Lösung, die man durch die gleiche Behandlung eines gleich großen Papierstückchens mit den gleichen Reagentien erhalten hat. Die den gemessenen Extinktionen zugehörigen Kreatininwerte werden der Eichkurve entnommen.

Tabelle 1. *Vergleich der nach* Riffart-Keller *erhaltenen Kreatininwerte mit den papierchromatographisch ermittelten*

Substanz	gefunden nach Riffart-Keller[5] g in 100 g	gefunden papierchromatographisch g in 100 g
Fleischextrakt „L"	5,1	5,6
Fleischextrakt „K"	6,1	6,3
Fleischextrakt „M"	6,0	6,3
Fleischextrakt „E"	3,3	3,2
Fleischextrakt „La-1"	6,6	5,9
Fleischextrakt „La-2"	5,1	5,1

Wir haben eine Reihe von Erzeugnissen nach diesem papierchromatographischen Verfahren auf ihren Kreatiningehalt untersucht und gleichzeitig den Kreatiningehalt nach der Methode von H. Riffart u. H.

* Zu beziehen durch Fa. L. Hormuth, Inh. W. E. Vetter, Heidelberg-Wiesloch.

Keller bestimmt. Die Werte sind in Tab. 1 einander gegenübergestellt. Bei hellfarbigen Erzeugnissen liegen die Werte, wie sie das Papierchromatogramm liefert, etwas höher, offenbar deswegen, weil vielleicht bei der Oxydation mit $KMnO_4$, wie sie das andere Verfahren vorsieht, gelegentlich doch kleinere Verluste an Kreatinin eintreten können. Bei dunkelfarbigen Erzeugnissen (z. B. La-1 in der Tab. 1) aber gibt die Methode von Riffart u. Keller wesentlich höhere Werte, weil hier die Eigenfarbe der Erzeugnisse bei der photometrischen Auswertung hereinspielt und damit zu hohe Kreatininwerte vortäuscht. Dies zeigt besonders deutlich das Beispiel eines Hefeextraktes, bei dem nach Riffart u. Keller 0,18% Kreatinin gefunden wurde, während nach der papierchromatographischen Untersuchung kein Kreatinin nachzuweisen war. Bei Fleischbrühwürfeln oder -pasten oder ähnlichen Erzeugnissen mit niedrigem Kreatiningehalt ist das angegebene Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar. Hier muß wegen der großen Menge störender Salze eine Anreicherung vorausgehen und zwar eignet sich dafür eine mehrmalige Extraktion mit warmem Alkohol.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Kreatinin in Fleischbrühpasten und -würfeln sowie ähnlichen Erzeugnissen

Man löst 20 g des Erzeugnisses zu 100 ml mit Wasser und filtriert von etwa vorhandenem Fett. 10 ml dieser Lösung werden mit 10 ml n Salzsäure und etwas Seesand (um ein Zusammenbacken zu vermeiden und die spätere Extraktion des Rückstandes zu erleichtern) im Verlauf von mindestens 2 Std zur völligen Trockne eingedampft. Man behandelt den Rückstand unter Zerdrücken mit einem Glasstab dreimal je 5—10 min mit 10 ml 96%igem Äthanol auf dem siedenden Wasserbad. Die filtrierten Auszüge werden vereinigt und auf dem Wasserbad eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und zu 10 ml aufgefüllt. Die Papierchromatographie erfolgt dann in der gleichen Weise wie oben beschrieben.

Die Tab. 2 gibt die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse wieder.

Tabelle 2. *Kreatiningehalte kreatininarmer Erzeugnisse nach verschiedenen Methoden bestimmt*

Substanz	gefunden nach Riffart-Keller[5]* %	gefunden nach Hadorn[2]* %	gefunden papierchromatographisch %
Hühnerbrühe I	0,25	0,27	0,25
Hühnerbrühe II.	0,23	0,27	0,33
Rindfleischbrühe	0,51	0,51	0,51

* Die hier angeführten Werte verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. H. Filss.

Die papierchromatographisch ermittelten Werte stammen aus mehreren getrennt geführten Bestimmungen; deren Ergebnisse liegen gut beieinander. So wurden z. B. gefunden: 0,51, 0,50, 0,51, 0,50%; 0,325, 0,325, 0,33%.

Daß bei der Salzsäurebehandlung nichts verloren geht, andererseits bei der Alkoholextraktion das vorhandene Kreatinin auch quantitativ erfaßt wird, haben wir dadurch geprüft, daß wir zu der Lösung eines Brühwürfels, dessen Kreatiningehalt vorher bestimmt worden war, vor dem Eindampfen mit Salzsäure bekannte Mengen an Kreatinin zugesetzt haben. Im einen Falle wurden in dem betreffenden Flecken statt des berechneten Wertes von 40,5 μg eine Menge von 41,0 μg gefunden und im anderen Falle stand dem zu erwartenden Wert 60,8 μg der gefundene Wert von 60,0 μg gegenüber.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur papierchromatographischen Trennung von Kreatin und Kreatinin angegeben. Bei der papierchromatographischen Bestimmung des Gesamtkreatinins in Lebensmitteln wird vorhandenes Kreatin durch Eindampfen mit Salzsäure zuerst in Kreatinin umgewandelt. Störende Stoffe, die ebenfalls die Jaffésche Reaktion geben, lassen sich ebenso wie die Eigenfärbungen gut abtrennen. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Photometrie der mit Pikrinsäure in alkalischer Lösung erhaltenen Färbung. In Erzeugnissen mit niedrigem Kreatiningehalt wird das Kreatinin vorher durch Ausziehen mit Alkohol angereichert.

Literatur

[1] Folin, O.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **41**, 233 (1904). — [2] Hadorn, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **37**, 342 (1946); siehe auch: Högl, O., u. M. Mottier: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **42**, 491 (1951). — [3] Jaffé, M.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **10**, 299 (1886). — [4] Maw, G. A.: Biochemic. J. **43**, 139 (1948). — [5] Riffart, H., u. H. Keller: Z. Unters. Lebensmittel **68**, 127 (1934). — [6] Sudendorf, Z., u. O. Lahrmann: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **29**, 1 (1915).

Priv.-Doz. Dr. L. Acker, Frankfurt/M., Paul Ehrlich-Straße 40

Aus der der Röhrenfabrik Siemens & Halske AG, München

Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden

2. Mitteilung: Bestimmung des Mangans

Von

G. Eckert

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 4. August 1955)

A.

Unter den Begleitmetallen des Nickels in den Kernlegierungen für Oxydkathoden der Verstärkerröhrenfertigung finden sich stets auch geringe Mengen von Mangan. Ebenso wie Magnesium wirkt es ent-

schwefelnd und desoxydierend, wodurch die Verformbarkeit des Nickels verbessert wird[5]. Während freies Magnesium darüber hinaus ein wirksamer Aktivator zur Erzeugung des für die Emission notwendigen metallischen Bariums ist, verhält sich Mangan gegenüber dem Bariumoxyd der Emissionsmasse bei den üblichen Arbeitstemperaturen der Kathode praktisch indifferent[4, 7, 10].

Da es sich bei den Beimengungen im Nickel ausschließlich um sehr geringe Konzentrationen ($< 0{,}1\,\%$) handelt, andererseits es oftmals notwendig ist, die Analyse an Einzelkathoden (etwa 20—100 mg) vorzunehmen, bestand Interesse für hinreichend empfindliche Analysenmethoden, die dieser Forderung gerecht zu werden vermögen. Naturgemäß kommen bei derartig geringen Konzentrationen im allgemeinen nur physikalisch-chemische Anzeigeverfahren, vornehmlich die spektrophotometrischen, in Betracht. Dabei ist eine der Hauptschwierigkeiten die in allen Fällen notwendige einwandfreie Trennung des betreffenden Elementes von einem 10^3- bis mehr als 10^4fachen Nickelüberschuß.

Über die colorimetrische Bestimmung des Magnesiums in Kathoden-Nickellegierungen wurde in einer vorausgegangenen Mitteilung[6] bereits berichtet. Auf Grund der Tatsache, daß Nickel und es begleitende Schwermetalle wie Co, Cu, Fe, Mn u. a. mit Diäthyldithiocarbaminsäure* in organischen Lösungsmitteln leicht extrahierbare Verbindungen bilden**, wurde dabei folgende quantitative Trennung erzielt:

Lösung von Kathoden-Nickel (Anfangs-p_H-Wert 3 bis 6) + DDTC in $CHCl_3$ → org. Phase: Carbaminate v. Ni, Co. Cu, Fe, Mn; wäßr. Phase: Mg^{2+}, Al^{3+}

In der wäßrigen Phase ist dann nach der Zerstörung von überschüssigem Reagens durch Ansäuern und Erhitzen unmittelbar das Magnesium colorimetrisch mit Titangelb bestimmbar.

Es ergab sich nun, daß in den sogenannten „Innerkomplexverbindungen", die in dem organischen Lösungsmittel vorliegen, das Mangan am schwächsten an die organische Säure gebunden ist und durch eine Verdrängungsreaktion quantitativ in eine wäßrige Phase überführt werden kann. Dadurch wird die gleichzeitige Bestimmung von Magnesium und Mangan an derselben Einwaage (Kathodenröhrchen von etwa 20 bis 100 mg) möglich.

B. Die Trennung: Mg-Mn-Ni, weitere Begleitelemente

Wird ein organisches Lösungsmittel, das die in Wasser sehr schwer lösliche Carbaminatverbindung etwa eines zweiwertigen Metalles Me_1

* Einem Vorschlag von H. Bode[1] folgend, sei diese Verbindung im folgenden mit DDTC abgekürzt.

** Ausführliche Literatur hierzu siehe 1. Mitt.[6]

gelöst enthält, mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des zweiwertigen Metalles Me_2 geschüttelt, so wird sich ein Gleichgewicht

$$\underset{\text{aqu.}}{Me_2^{++}} + \underset{\text{org.}}{Me_1(DDTC)_2} \rightleftarrows \underset{\text{aqu.}}{Me_1^{++}} + \underset{\text{org.}}{Me_2(DDTC)_2}; \quad \text{(Gleichgewichtskonstante } Kg\text{)} \quad (1)$$

ausbilden, dessen Lage von der Konzentration $[Me_2^{++}]$aqu. und dem Verhältnis der Beständigkeitskonstanten K_1 und K_2 der betreffenden Metallkomplexverbindungen abhängig ist.

In der wäßrigen Phase etwa sind folgende Teilgleichgewichte maßgebend:

$$K_1 = \frac{[Me_1(DDTC)_2]_{aqu.}}{[Me_1^{++}]_{aqu.} \cdot [DDTC^-]^2_{aqu.}} \text{ und } K_2 = \frac{Me_2(DDTC)_2]_{aqu.}}{[Me_2^{++}]_{aqu.} \cdot [DDTC^-]^2_{aqu.}}. \quad (2;3)$$

Darüber hinaus werden sich zwischen der organischen und der wäßrigen Phase folgende Verteilungsgleichgewichte einstellen:

$$C_1 = \frac{[Me_1(DDTC)_2]_{aqu.}}{[Me_1(DDTC)_2]_{org.}} \text{ und } C_2 = \frac{[Me_2(DDTC)_2]_{aqu.}}{[Me_2(DDTC)_2]_{org.}} \quad (4;5)$$

(C_1 und C_2 sind die Verteilungskoeffizienten; die verschiedenen Phasen sind durch die Indices org. und aqu. unterschieden.) Durch Verknüpfung von (2) bis (5) ergibt sich nun:

$$K_{21} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[Me_1^{++}]_{aqu.} \cdot [Me_2(DDTC)_2]_{org.}}{[Me_2^{++}]_{aqu.} \cdot [Me_1(DDTC_2]_{org.}} \cdot \frac{C_2}{C_1} = K_g \cdot \frac{C_2}{C_1}. \quad (6)$$

Je höher die Konzentration der Metall-Ionen $[Me_2^{++}]$ in der wäßrigen Phase und je größer der Zahlenwert der Konstanten Kg ist, um so mehr wird die Gesamtreaktion (1) nach rechts hin ablaufen.

Durch geeignete Wahl des Metalles Me_2 wird es also möglich sein, eine weitgehend selektive Abtrennung des Metalles Me_1 zu erreichen.

Tabelle 1

Me_2 ($p_H = 5{,}2$)	aus Carbaminatverbindung in $CHCl_3$ wird durch Me_2	
	weitgehend verdrängt (Me_1)	nicht merklich verdrängt
Mn^{II}	—	Zn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Zn	Mn	Cd, Fe, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Cd	Mn, Fe	Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Fe^{II}, Fe^{III}	Mn, Zn	Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Pb	Mn, Fe	Ni, Cu, Co, Hg
Ni	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb	Cu, Co, Hg
Cu^{II}	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni	Co, Hg
Co	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu	Hg
Hg^{II}	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu	Co

Die Tab. 1 gibt eine Übersicht über die gegenseitige Verdrängung einzelner Metalle aus ihren Carbaminatverbindungen bei p_H 5,2.

Es wurde dabei so vorgegangen, daß je etwa 2 ml Lösung eines Metallcarbaminates in Chloroform (entsprechend 200—500 μg Metall) mit einer wäßrigen Lösung, die bei einem p_H-Wert von 5,2 ein Salz des Metalles Me_2 in geringem Überschuß gelöst enthielt, einige Minuten anhaltend geschüttelt wurde. Da viele der Metallcarbaminate charakteristisch gefärbte Lösungen in Chloroform bilden, war in fast allen Fällen bereits durch den Farbwechsel oder die Entfärbung eine Entscheidung möglich.

Ordnet man die untersuchten Metalle von links nach rechts derart, daß für zwei aufeinander folgende Elemente jeweils $K_{n+1} \cdot C_n > K_n \cdot C_{n+1}$ erfüllt ist, so erhält man folgende Reihe:

$$\text{Mn—Zn—Fe—}\frac{\text{Cd}}{\text{Pb}}\text{—Ni—Cu—}\frac{\text{Hg}}{\text{Co}},$$

gültig für p_H 5,2 und Chloroform als organischer Phase.

Cadmium und Blei unterscheiden sich nicht sehr stark, doch scheint Blei etwas stärker gebunden zu sein. Eine Entscheidung zwischen der Stellung des Quecksilbers und der des Kobalts in der Reihe konnte nicht getroffen werden, da sich weder Quecksilber durch Kobalt noch Kobalt durch Quecksilber — auch nicht andeutungsweise — verdrängen läßt. Offenbar existiert für dieses spezielle Verdrängungsgleichgewicht eine Aktivierungsschwelle von erheblicher Aktivierungsenergie, die die Einstellung des Gleichgewichtes stark behindert. Geringe Verschiebungen der Reihe können sowohl durch Änderung des p_H-Wertes der wäßrigen Phase, als auch über die Verteilungskoeffizienten durch Variation der Natur der organischen Phase bewirkt werden.

Tabelle 2

mg Mn (org. Phase)	mg Zn (wäßr. Phase)	Zn:Mn	nach einer Schütteldauer von Minuten	noch vorliegend als Mn $(DDTC)_2$ in $CHCl_3$		log Kg
				mg Mn	%	
1	10	10:1	10	< 0,002	< 0,2	
1	5	5:1	10	0,026	2,6	
1	5	5:1	15	0,002	0,2	> 2

Die Anordnung obiger Reihe ist so, daß ein Metall durch das nach rechts hin nächstfolgende dieser Reihe aus seiner Carbaminatverbindung gemäß Gleichung (1) verdrängt werden kann. In Anwendung dieser Ergebnisse gelang es, aus den nach der Magnesiumbestimmung verbliebenen Schwermetallcarbaminaten in Chloroform das Mangan nickelfrei mittels Zinkacetat im analytischen Sinne quantitativ in eine wäßrige Phase zu überführen. Die Tab. 2 bringt einige experimentelle Zahlenwerte, die die Anwendbarkeit dieses speziellen Verdrängungsgleichgewichtes für analytische Zwecke bestätigen. Jeweils 1 mg Mangan, vorliegend als

Carbaminat in 10 ml $CHCl_3$, wurde mit 10 ml wäßriger Zinklösung (Sp. 2) bei einem p_H-Wert von 5,2 eine bestimmte Zeit geschüttelt. Die nun in der Chloroformphase noch vorliegende Menge Mn $(DDTC)_2$ (Sp. 5) wurde durch Extinktionsmessung ermittelt. Bei Gegenwart größerer Mengen Eisen (Fe:Mn > 10:1) können gegebenenfalls auch Spuren von Eisen, das das nächstfolgende Metall nach Zink in der angegebenen Reihe ist, mit in die wäßrige Phase gelangen, die jedoch mit Cyanid und Tartrat in alkalischem Medium leicht maskiert werden können[2].

C. Die photometrische Bestimmung des Mangans

Für die Bestimmung des Mangans erschien die von Gottlieb u. Hecht[2] in neuerer Zeit eingehend untersuchte Farbreaktion mit Formaldoxim[8] in alkalischem Medium als besonders geeignet, da bei ihr ein größerer Zinküberschuß in keiner Weise stört. Die in der Stahlanalyse meist übliche und auch für die Bestimmung von Mangan in Nickelverbindungen[3] vorgeschlagene Methode der spektralphotometrischen Bestimmung als Permanganat reicht in der Empfindlichkeit nicht an die der erstgenannten Reaktion heran und besitzt darüber hinaus den Nachteil großer Störanfälligkeit bei Gegenwart reduzierender Substanzen. Kürzlich haben Specker, Hartkamp u. Kuchtner[9] ein neues empfindliches Verfahren angegeben, bei dem Mangan als violette Mn(III)-Carbaminatverbindung colorimetrisch bestimmbar ist. Die Methode ist auch brauchbar bei Gegenwart von Fe, Cu, Co, V, Mo, U, die rasch und quantitativ als Thiocyanatkomplexe mit Äther/Tetrahydrofuran entfernt werden können. Dagegen versagt das Verfahren bei Anwesenheit größerer Nickelmengen, so daß seine direkte Anwendung im vorliegenden Falle ausschied. Aber auch nach der in Abschnitt B beschriebenen Trennung erschien eine Bestimmung des Mangans direkt als Carbaminat als ungünstig, da infolge der hohen Zinkkonzentration ein sehr großer DDTC-Überschuß angewendet werden müßte, weil ja zunächst alles Zink gebunden würde. Aus diesem Grunde wurde der Bestimmung mit Formaldoxim der Vorzug gegeben.

D. Arbeitsvorschrift und Beleganalysen

Die Ausschüttelung der Schwermetallcarbaminate wird nach der bereits bei der Magnesiumbestimmung (siehe 1. Mitteilung[6]) angegebenen Vorschrift ausgeführt:

Nach dem Auflösen der Analysenprobe (entsprechend 5—25 μg Mn) in möglichst wenig Salpetersäure (1:1) wird zwecks Überführung in die Chloride zweimal mit je 1 ml konz. Salzsäure zur Trockne geraucht. Nach dem Aufnehmen mit bidestilliertem Wasser wird in einen kalibrierten Schütteltrichter (50—100 ml) von zylindrischer Form übergespült und auf einen p_H-Wert von 3—5 eingestellt. Das Volumen soll etwa 15—20 ml betragen. Man extrahiert mit 15 ml Lösung (I) und noch weitere 3—4mal mit je 10 ml (I), bis die Chloroformphase völlig farblos bleibt.

a) Die abgelassene wäßrige Schicht wird zur Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb verwendet[6].

b) Die vereinigten Chloroformextrakte werden in einen Schütteltrichter übergeführt und zweimal mit je einem Gemisch aus 10 ml 10%iger Zinkacetatlösung und 2 ml Ammoniumacetatpuffer (II) anhaltend 5 min geschüttelt. Die beiden wäßrigen Auszüge werden vereinigt und in einem 100 ml-Becherglas nach Zusatz von 1 ml 2 m Weinsäure kurz aufgekocht. Man kühlt ab und versetzt mit konz. Ammoniak, bis sich ausfallendes Zinkhydroxyd eben wieder gelöst hat. Nach dem Überspülen in ein 50 ml-Meßkölbchen werden in der angegebenen Reihenfolge folgende Zusätze gemacht:

2 ml 10%ige KCN-Lösung, 1 ml 1%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung, 2 ml Formaldoximlösung (III) und 5 ml konz. Ammoniak.

Nach dem Auffüllen zu 50 ml wird nach 5 min Wartezeit im LANGE-Colorimeter unter Verwendung des Schottfilters BG 5 die Extinktion E gemessen. Von diesem Wert wird die Extinktion E_b einer parallel angesetzten Blindprobe subtrahiert, die die gleiche Menge Zinkacetatlösung sowie die sonstigen Zusätze enthält:

$$E - E_b = E_m.$$

Lösungen

(I) *Diäthyldithiocarbaminsäure.* 2 ml Schwefelkohlenstoff gelöst in 25 ml Chloroform sowie 3,5 ml Diäthylamin gelöst zu 25 ml in Chloroform werden miteinander vermischt und mit Chloroform zu 200 ml aufgefüllt. Die Reagenslösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.

(II) *Ammoniumacetatpuffer.* 470 ml 15 n Ammoniak + 430 ml Eisessig werden mit bidestilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt.

(III) *Formaldoximlösung*[2]. In 100 ml bidestilliertes Wasser gibt man 10 g Paraformaldehyd sowie 22 g Hydroxylaminhydrochlorid. Unter Umschütteln wird das Gemisch schwach erwärmt, bis man eine klare, farblose Lösung erhält.

Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist, wie die Linearität der in der Abb. 1 wiedergegebenen Eichkurve dartut, trotz der Verwendung von polychromatischer Strahlung im Bereich 5—25 μg Mn/50 ml sehr gut erfüllt. Wird die Konzentration in μg Mn/ml ausgedrückt und die Schichtdicke d in Zentimeter gemessen, so ergibt sich für den Spektralbereich des verwendeten Filters ein Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 0{,}166$. Beträgt die Einwaage a mg und wird die Lösung vor der Extinktionsmessung auf ein Volumen von V ml aufgefüllt, so errechnet sich der Mangangehalt der Probe aus dem gemessenen Extinktionswert E_m nach folgender Formel:

$$\% \text{ Mn} = E_m \cdot V / \varepsilon \cdot d \cdot a \cdot 10$$

bzw. für den speziellen Fall, daß $V = 50$ ml und $d = 3{,}0$ cm betragen:

$$\% \text{ Mn} = 10\, E_m / a.$$

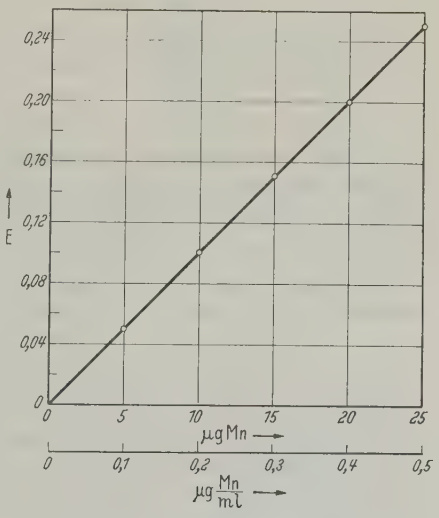

Abb. 1. Eichkurve für Mangan
Meßvolumen: 50 ml; Schichtdicke: 3,0 cm

In der Tab. 3 (S. 20) sind einige Analysenwerte zusammengestellt, die an Testsystemen gewonnen wurden. Als Ausgangstest wurde ein Nickel

verwendet, dessen Eigenmangangehalt $< 0{,}002\%$ war. Synthetische Teste wurden deshalb für die Erprobung der Methode gewählt, weil Nickellegierungen, deren Mangangehalt hinreichend genau bekannt war, nicht zur Verfügung standen. Der mittlere Fehler bei den in der Tab. 3 aufgeführten sowie zahlreichen weiteren Analysen beträgt im Bereich 0,005—0,1% Mn bei Einwaagen zwischen 100—20 mg $\pm$ 5%.

Tabelle 3

Lfd. Nr.	mg Ni	zugesetzte Fremdelemente	zugesetztes Mn µg	gefundenes Mn* µg	Abweichung in µg
1	56	—	20	19,8	— 0,2
2	56	—	20	19,0	— 1,0
3	56	—	20	19,0	— 1,0
4	56	—	10	10,2	+ 0,2
5	56	—	10	9,1	— 0,9
6	56	5 µg Al			
		20 µg Cu, Fe	10	9,8	— 0,2
7	56	5 µg Al			
		50 µg Fe	20	18,8	— 1,2
8	56	10 µg Al			
		50 µg Cu, Fe	20	19,3	— 0,7
9	56	10 µg Al			
		50 µg Cu, Fe	10	9,9	— 0,1
10	56	10 µg Al			
		50 µg Cu, Fe	30	28,6	— 1,4
11	56	10 µg Al			
		50 µg Fe	5	4,8	— 0,2
12	56	10 µg Al			
		50 µg Fe	5	4,8	— 0,2

* Die gefundenen Manganwerte dieser Spalte sind bereits unter Berücksichtigung des Eigenmangangehaltes des verwendeten Nickels korrigiert, indem von den jeweils gemessenen Extinktionswerten die Extinktion einer gleich behandelten Nickelprobe ohne Manganzusatz abgezogen wurde.

Bei der Durchführung dieser analytischen Arbeiten wurde ich von Frl. E. Bauersachs unterstützt.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). — [2] Gottlieb, A., u. F. Hecht: Mikrochemie **35**, 337 (1950); vgl. diese Z. **134**, 46 (1951/52). — [3] Hybbinette, A.-G.: Svensk kem. Tidskr. **57**, 6 (1945); s. Chem. Zbl. **1946** I, 1754. — [4] Masing, G., u. C. Koch: Z. Metallkunde **19**, 278 (1927). — [5] Merica, P. D., and R. G. Waltenberg: Technol. Paper Bur. Standards **19**, 155 (1925). — [6] Noddack, W., G. Eckert u. K. Riedel: diese Z. **147**, 417 (1955). — [7] Rittner, S.: Philips Research Rep. **8**, 184 (1953). — [8] Sideris, C. P.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 445 (1937); **12**, 307 (1940); vgl. diese Z. **120**, 341 (1940). — [9] Specker, H., H. Hartkamp u. M. Kuchtner: diese Z. **143**, 425 (1954). — [10] Werner, O.: Metall **5**, 323 (1951).

Dr. G. Eckert, Röhrenfabrik Siemens & Halske A.G., München

Aus dem chem. Untersuchungsamt der Stadt Szeged (Ungarn)

Das Verfahren der Antimon-Zinntrennung nach Vortmann und Metzl

Von

I. Sarudi (v. Stetina)

(Eingegangen am 5. August 1955)

Bei der von Vortmann u. Metzl[1] angegebenen Trennungsmethode muß das Antimon dreiwertig vorliegen. Die Lösung wird so stark mit Salzsäure angesäuert, daß sie auf je 100 ml 20—24 ml der konzentrierten Säure enthält, außerdem soll viel Phosphorsäure zugegen sein. Leitet man in diese Lösung bei Wasserbadhitze einen raschen Schwefelwasserstoffstrom ein, so fällt zunächst rotes Antimontrisulfid aus, das aber in 30—35 min in eine schwarze kristalline Form übergeht. Zinn bleibt an die Phosphorsäure komplex gebunden in Lösung. Der Antimonsulfidniederschlag hat vorzügliche analytische Eigenschaften: er filtriert gut, kann ohne Peptisationsgefahr mit reinem Wasser sowie (zwecks Entfernung von elementarem Schwefel) mit organischen Lösungsmitteln gewaschen, und durch Trocknen in einem gewöhnlichen Trockenschrank ohne Oxydationsgefahr in wägbare Form (Sb_2S_3) übergeführt werden. Die Trennung von Zinn ist scharf, unabhängig von dem Mengenverhältnis und der Gesamtkonzentration der beiden Metalle in der Lösung. Trotz dieser Vorteile hat das Trennungsverfahren von Vortmann u. Metzl bisher keinen Eingang in die analytische Praxis gefunden. Man kann das vielleicht dadurch erklären, daß es schwierig ist, das Trennungsverfahren auf Grund der in der Originalarbeit gegebenen Anweisung in den Analysengang antimon- und zinnführender Substanzen einzubauen. Die Anweisung lautet nämlich, daß man zunächst beide Metalle als Sulfide abscheiden, den Niederschlag abfiltrieren und dann im Kolben in heißer Salzsäure (1 : 1) lösen solle. Die Lösung sei dann mit Alkalilauge zu neutralisieren, auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und mit dem gleichen Volumen Phosphorsäure (D 1,3) sowie der notwendigen Menge konzentrierter Salzsäure zu versetzen. Diese Arbeitsweise ist recht umständlich und kann leicht zu Fehlern führen.

Bei den Versuchen, die ich zur Überprüfung der Methode von Vortmann u. Metzl unternahm, fand ich nun eine einfachere Art, um die Antimon-Zinnlösung zur Trennung vorzubereiten. Bei der Untersuchung der meisten in Betracht kommenden Materialien ergibt sich nämlich im Laufe der Analyse eine sulfalkalische Lösung mit der Gesamtmenge an Antimon

und Zinn. Statt aus dieser Lösung entsprechend der Vortmannschen Vorschrift die Sulfide zu fällen und dann, wie oben angegeben, weiter zu behandeln, empfiehlt es sich, die sulfalkalische Lösung unmittelbar mit Schwefelsäure bis zum Rauchen einzudampfen. Die zunächst abgeschiedenen Sulfide lösen sich in der eingedickten Säure und zwar geht das Antimon ausschließlich dreiwertig, das Zinn vierwertig in Lösung. Die Lösung ist damit zur Trennung bereit. In dieser Form bewährt sich das Verfahren von Vortmann u. Metzl bestens.

Versuche

Arbeitsvorschrift für die Antimon-Zinntrennung

Die sulfalkalische Lösung der Metalle (Freiberger Aufschluß, Aufschluß mit polysulfidhaltigem Natriumsulfhydrat), die durch Cyankaliumzusatz entfärbt worden ist, wird in einer Porzellankasserole auf etwa 10 ml eingedampft und in ein 300 ml-Kjeldahl-Kölbchen gebracht. Man versetzt die durch das Spülwasser auf etwa 30 ml verdünnte Flüssigkeit je nach der Metallmenge mit 5 –10 ml starker Schwefelsäure (10 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser), gibt zur Verhütung des Stoßens einen Bergkristallsplitter in den Kolben und engt die Flüssigkeit durch mäßiges Kochen bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe ein. Nun erhitzt man den Kolbeninhalt weiter, bis sich die Sulfide in die Sulfate [$Sb_2(SO_4)_3$, $Sn(SO_4)_2$] umgesetzt und auch die auf die Kolbenwandung hochgespritzten Sulfidteilchen sich unter der Einwirkung der Säuredämpfe gelöst haben. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Säure größtenteils verdampft ist und nur eine säurefeuchte Salzmasse zurückbleibt. Man läßt erkalten, fügt 10 ml Wasser hinzu und erwärmt den Kolbeninhalt unter Bewegung des Kolbens über kleiner Flamme bis zum Zerfallen des Salzgemenges. Dann fügt man 10 ml konz. Salzsäure und 2 g Weinsäure hinzu und läßt die Säure kurze Zeit in der Kälte einwirken. Hierauf erwärmt man die milchigtrübe Flüssigkeit einige Minuten lang über kleiner Flamme unter stetem Umschwenken des Kolbens. Nach einigem Stehen der mäßig heißen Flüssigkeit verdünnt man mit 10 ml Wasser und erhitzt abermals einige Minuten lang gelinde. Durch diese Arbeitsweise gelingt es, die sonst schwerlöslichen basischen Sulfate in Lösung zu bringen. Man erhält eine reine Lösung, die nur von kolloidem Schwefel wenig getrübt ist und etwas grobkristallinischen Schwefel enthält. Der ganze Lösungsprozeß nimmt etwa 1 Std in Anspruch. Man filtriert durch ein mittelhartes Filter vom Schwefel ab und läßt das Filtrat in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben fließen, den man bei 120 ml mit einer Marke versehen hat und der 15 ml syrupdicke Phosphorsäure enthält. Hierauf spült man das Kjeldahl-Kölbchen in kleinen Portionen mit insgesamt genau 30 ml Salzsäure (1 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser) aus und gießt die Spülflüssigkeit jeweils auf das Filter. Schließlich spült man den Kolben noch 1 mal mit 1—2%iger Weinsäurelösung nach, wäscht das Filter mit derselben Waschflüssigkeit aus und ergänzt das Filtrat auf 120 ml. Die Gesamtmenge der zugefügten Salzsäure entspricht jetzt 20 ml konz. Säure, die auf 100 ml Metalllösung entfallen, wie es nach der Vortmannschen Vorschrift erwünscht ist. Die Lösung ist nun fertig zur Trennung, die im wesentlichen nach der Originalvorschrift folgendermaßen ausgeführt wird:

Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, stellt den Kolben in ein siedendes Wasserbad und leitet einen anfangs raschen Schwefelwasserstoffstrom ein. Die Fällung des schwarzen Antimonsulfids erfolgt wie bei der Einzelbestimmung des Antimons, jedoch so, daß von dem Punkte an, an dem das Antimonsulfid schwarz zu werden beginnt und nur wenig Niederschlag suspendiert ist, der bisher lebhafte

Gasstrom bis auf 2—3 Blasen in der Minute gedrosselt wird.* Man schüttelt den Kolben öfters, bis der Niederschlag schwarz geworden ist. Nun verdünnt man die Flüssigkeit mit 120 ml Wasser, wobei die erste Hälfte nur portionsweise (10—15 ml auf einmal) zuzugeben ist. Nach jeweiliger Wasserzugabe läßt man bei Wasserbadhitze sehr langsam Schwefelwasserstoff durchstreichen, schüttelt den Kolbeninhalt auf, wartet ab, bis die infolge der Verdünnung auftretende orangerote Trübung von Antimonsulfid verschwunden ist und die Flüssigkeit sich geklärt hat. Dies nimmt je ½ min in Anspruch. Nachdem die ganze Wassermenge zugegeben worden ist, läßt man noch 2—3 min sehr langsam Schwefelwasserstoff durchstreichen, in zugekorktem Kolben nur etwas abkühlen und filtriert dann noch recht heiß durch einen Schottschen Filtertiegel 1G3. Den mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlag wäscht man alsdann je 3 mal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit Alkohol und schließlich mit Äther. Der Tiegel wird dann 20—30 min bei 110° C getrocknet und als Sb_2S_3 gewogen.

Bemerkungen. Nach eigener Erfahrung soll man bald nach beendeter Fällung, also noch ziemlich heiß filtrieren. Andernfalls trübt sich die erkaltete Flüssigkeit durch eine feine Ausscheidung von rötlichgelbem Antimontrisulfid. Man kann annehmen, daß diese Erscheinung auf eine Rückbildung des beim Verdünnen erst nachträglich entstandenen schwarzen Antimonsulfids zurückzuführen ist. Das nachträglich ausgefällte Schwefelantimon scheint in einer besonderen schwarzen Form vorzuliegen, die nur in der Hitze beständig ist. Die Erscheinung ist nur unter den Bedingungen der Antimon-Zinntrennung (salzsaure, phosphorsaure Antimon-Zinnlösung) zu beobachten; bei der Einzelbestimmung des Antimons tritt sie dagegen nie auf. Filtriert man, wie vorgeschrieben ist, noch ziemlich heiß, so bleibt die überstehende Flüssigkeit immer klar und auch das Filtrat trübt sich selbst nach mehrtägigem Stehen nicht.

Wird erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert, so entsteht ein geringer Verlust durch Peptisation der rötlichgelben Ausscheidung. Um den Verlust zu vermeiden, müßte man statt mit reinem Wasser mit essigsaurem H_2S-Wasser waschen, die Entschwefelung durch organische Lösungsmittel müßte unterbleiben. Statt dessen müßte man den Niederschlag vor der Wägung im CO_2- oder H_2S-Strom erhitzen. Damit ginge aber der Hauptvorteil, die einfache Behandlung des Niederschlages verloren. Eine bereits eingetretene, rötlichgelbe Ausscheidung kann beseitigt werden durch kurzzeitiges Zurückstellen des Kolbens in das kochende Wasserbad. (Bestätigung der obigen Annahme über das Verhalten des nachträglich gefällten Antimonsulfids.)

Als Filtertiegel für das aus phosphorsaurer Lösung gefällte Antimontrisulfid sollen nur solche mit weitporiger Fritte, wie der Filtertiegel 1G 3 von Schott, verwendet werden. Sie gestatten ein sehr rasches Filtrieren der stark phosphorsauren Flüssigkeit. Der etwas langsamer durchlässige Tiegel 1G 4 kann sich schon während des Durchsaugens der klaren Flüssigkeit verstopfen.

* Sonst wird ein wenig Zinnsulfid mitgerissen.

Ergebnisse

Zur Überprüfung der angegebenen Arbeitsweise wurden die Trennungen nach ausgeführtem Freiberger Aufschluß (Verschmelzen der Substanz mit Schwefel-Sodagemisch) vorgenommen. Als Untersuchungssubstanzen dienten zunächst analytisch reines Antimontrioxyd und metallisches Zinn von Merck. Der Antimongehalt des Antimontrioxyds wurde gewichtsanalytisch zu 83,50, 83,49 und 83,47, in Mittel zu 83,48% gefunden; während der berechnete Gehalt 83,53% ist.

Als praktisches Analysenbeispiel sei die Untersuchung einer Lagermetallprobe angeführt, in der der Antimon- und Zinngehalt nach jeweiligem Freiberger Aufschluß einmal nach Vortmann u. Metzl, das andere Mal nach Clark u. Hentz bestimmt wurde.

Die Analysenergebnisse sind in den Tab. 1 u. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Gegeben Sb g	Gefunden Sb g	Fehler mg	Anwesend Sn g	% Fehler bezogen auf die Einwaage von	
				Sb	Sb + Sn
0,0865	0,0869	+ 0,4	0,1104	+ 0,46	+ 0,20
0,1904	0,1900	— 0,4	0,0978	— 0,21	— 0,14
0,2518	0,2518	± 0,0	0,1230	± 0,00	< 0,00
0,2606	0,2603	— 0,3	0,2000	— 0,12	— 0,07
0,2945	0,2948	+ 0,3	0,4006	+ 0,10	+ 0,04
0,3022	0,3021	— 0,1	0,0978	— 0,03	— 0,03
0,3368	0,3362	— 0,6	0,2232	— 0,18	— 0,11
0,3426	0,3415	— 1,1	0,3018	— 0,32	— 0,17
0,3755	0,3754	— 0,1	0,0978	— 0.03	— 0,02
0,4197	0,4190	— 0,7	0,3086	— 0,17	— 0,10
0,4265	0,4265	± 0,0	0,1005	± 0,00	± 0,00
0,4519	0,4521	+ 0,2	0,0978	+ 0,04	+ 0,04
0,7549	0,7567	+ 1,8	0,1002	+ 0,24	+ 0,21

Tabelle 2. *Lagermetall*

	Antimon %	Zinn %
Nach Vortmann u. Metzl - - - - - - - - - - - - -	11,38	70,50
Nach Clark u. Hentz - - - - - - - - - - - - - - -	11,33	70,21

Die Verläßlichkeit des Trennungsverfahrens nach Vortmann u. Metzl kann also vollauf bestätigt werden. Der besondere Wert der Methode liegt darin, daß die Ergebnisse unabhängig sind von dem Gehalte der Lösung an beiden Metallen. Es lassen sich erheblich größere Metallmengen, als man sie für gewöhnlich in der Analysenlösung vor sich hat, genau trennen. Hierdurch verdient das Verfahren den Vorzug vor allen anderen gewichtsanalytischen Trennungsmethoden. Wie bekannt, ist bei anderen brauchbaren Methoden die Trennung nur scharf, wenn die Metalle in bestimmtem Mischungsverhältnis vorliegen und der Ge-

samtgehalt der Lösung an beiden Metallen eine gewisse Höchstgrenze nicht überschreitet (vgl. die vielfach angewandte Methode nach Clark u. Hentz).

Die Bestimmung des Zinns. Im antimonfreien Filtrat wird der größte Teil der Säure mit starker Alkalilauge neutralisiert und hierauf die mit dem halben Volumen Wasser verdünnte Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt. Etwas besser geht man vor, indem man das Filtrat der Antimonfällung zwecks Verhütung des Zinnverlustes mit einigen Grammen Kochsalz versetzt und dann durch Abdampfen am Wasserbad die Salzsäure verjagt. Hierdurch wird das lästige neutralisieren der großen Salzsäuremenge vermieden und auch die Lösung ist nicht so stark verdünnt.

Das abfiltrierte Zinnsulfid wird in üblicher Weise zu SnO_2 verglüht.

Da, wie bekannt, diese hier einzig anwendbare gewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Zinn an Genauigkeit viel zu wünschen übrig läßt (Fehler über 1—2% und höher nicht selten!), wurde bei den obigen Beleganalysen von der Zinnbestimmung Abstand genommen.

Zusammenfassung

Verfasser hat die Trennungsmethode für Antimon und Zinn nach Vortmann u. Metzl einer Überprüfung unterzogen mit dem Ergebnis, daß die Zuverlässigkeit der Methode vollauf bestätigt werden kann. Die Trennungsschärfe ist unabhängig vom Gehalte der Lösung an beiden Metallen. Durch einen vom Verfasser angegebenen einfachen Kunstgriff läßt sich die Methode im Analysengang des Polysulfidaufschlusses antimon- und zinnführender Substanzen einschalten.

Literatur

[1] Vortmann, G., u. A. Metzl: diese Z. **44**, 525 (1905).

Direktor, Dipl. Ing. Chem. Dr. Imre Sarudi, Szeged, Valéria-tér 10 (Ungarn)

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A

Vorläufige Mitteilung

Von

W. Keller und F. Weiss

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. Juni 1955)

Die quantitative Erfassung von Vitamin A durch colorimetrische Auswertung verschiedener Farbreaktionen (Antimontrichlorid, Glycerindichlorhydrin) befriedigt im allgemeinen wenig, wie auch hiesige Untersuchungen ergaben. Die spektrographische Methode soll sich für die Bestimmung gut eignen, doch steht die hierfür erforderliche Apparatur nur wenigen Instituten zur Verfügung. Biologische Teste (Wachstums-, Xerophthalmie- oder Kolpokeratosetest) sind langwierig und kostspielig und können nur an Pharmakologischen Instituten ausgeführt werden. Wir versuchten deshalb die Menge des Vitamins polarographisch zu bestimmen. Eine polarographische Meßanordnung ist relativ leicht zu erstellen. Heyrovský u. Hasselbach[1] haben Carotin in Pflanzensubstanzen polarographisch bestimmt. Dazu wird Carotin jodiert. Das jodierte Produkt gibt dann bei Aufnahme der Stromspannungskurve eine anodische Stufe. Die hierbei zu erhaltenden Kurven stellen eine Funktion zur Konzentration des Carotins dar. Heyrovský u. Hasselbach arbeiten mit einem Benzin-Benzolgemisch als Lösungsmittel, Ammoniumnitrat in Methanol als Leitsalzlösung und jodieren mit einer fast gesättigten Lösung von Jod in Benzin. Wir konnten feststellen, daß Vitamin A unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls eine konzentrationsabhängige Oxydationsstufe gibt. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich hierbei wasserfreies Methanol, als Zusatzelektrolyt bewährte sich eine 1%ige Lösung von Ammoniumnitrat in Methanol. Die erforderliche Jodlösung wurde durch Lösen von 0,4% Jod in wasserfreiem Methanol hergestellt. Zur palorographischen Messung wird hier der Heyrovský-Mikropolarograph mit photographischer Registrierung der Stromspannungskurven benutzt, dabei anodisch-kathodisch geschaltet. Diese Schaltung ermöglicht einen kontinuierlichen Übergang von kathodischer zu anodischer Polarisation der Tropfelektrode. Dabei beginnt man mit der kathodischen Polarisation der Tropfelektrode dicht bei Nullage der Spannung. Die Nullinie legt man in die untere Hälfte des Polarogramms. Die Kurve durchläuft dann bei jeder Aufnahme den Bereich von etwa

400 mV. Die polarographische Messung wird bei sehr hohen Galvanometerempfindlichkeiten in einem kleinen Becherglas offen an der Luft mit einer 0,5 cm hohen Schicht Bodenquecksilber als Gegenelektrode durchgeführt. Die Tropfzeit beträgt 1,5 sec, die Temperatur in der polarographischen Zelle 20° C. Durch Untersuchung von Vitamin A-Lösungen bekannten Gehaltes lassen sich Eichkurven erstellen. Zuerst

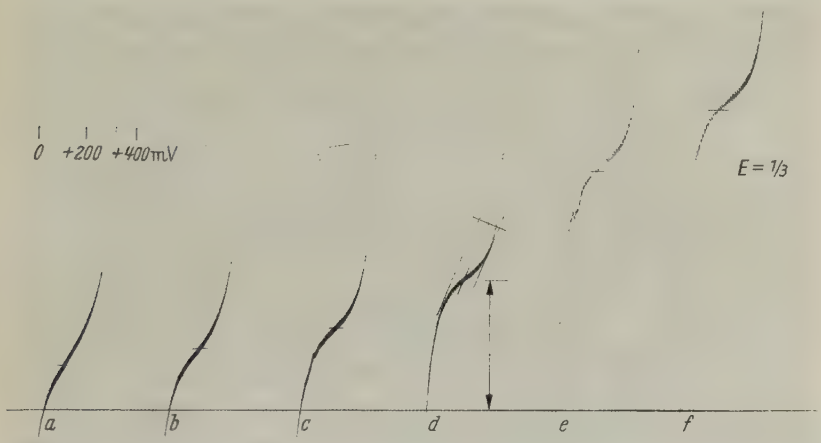

Abb. 1. *Eichpolarogramm Vitamin A.* E = 1:3, Akku. 4 V. Eichlösung: 11,5 mg%ige Lösung von Vitamin A-Acetat (= 10 mg% Vitamin A) in Methanol. *a* Leere Lösung, *b* 0,05 ml Vitamin A-Lösung 5 μg Vit. A., *c* 0,1 ml Vitamin A-Lösung 10 μg Vit. A, *d* 0,2 ml Vitamin A-Lösung 20 μg Vit. A, *e* 0,4 ml Vitamin A-Lösung 40 μg Vit. A, *f* 0,5 ml Vitamin A-Lösung 50 μg Vit. A

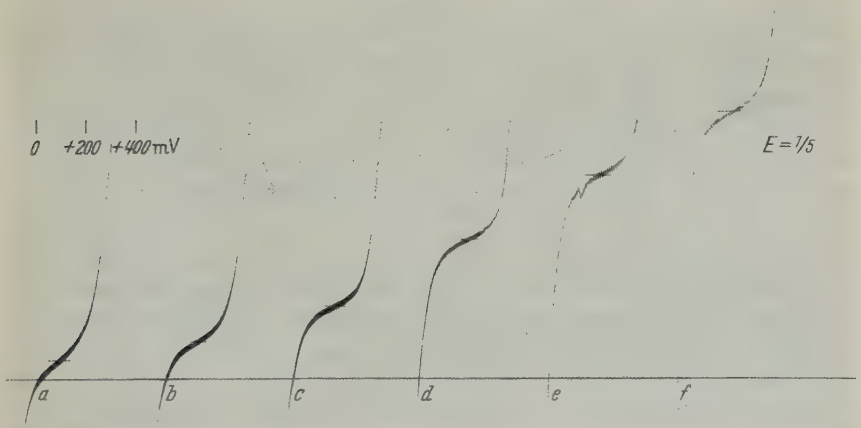

Abb. 2. *Eichpolarogramm Vitamin A.* E = 1:5, Akku. 4 V. Eichlösung: 10 mg%ige Lösung von Vitamin A in Methanol. *a* Leere Lösung *b* 0,1 ml Vitamin A-Lösung 10 μg Vit. A, *c* 0,2 ml Vitamin A-Lösung 20 μg Vit. A, *d* 0,4 ml Vitamin A-Lösung 40 μg Vit. A, *e* 0,6 ml Vitamin A-Lösung 60 μg Vit. A, *f* 0,8 ml Vitamin A-Lösung 80 μg Vit. A

wird die Lösung ohne Depolarisator („leere Lösung") aufgenommen. Für die Stufenhöhe der leeren Lösung ist die Reinheit der Reagentien mit verantwortlich. Um diese Stufe möglichst niedrig zu halten, müssen Zusatzelektrolyt und Jodlösung des öfteren frisch bereitet werden. Als leere Lösung dient ein Gemisch aus 1 ml Methanol, 1 ml Leitsalzlösung und 0,2 ml Jodlösung. Als Eichlösung wurden 10 mg-%ige Lösungen von Vitamin A-Acetat* und Vitamin A-Alkohol verwendet (Abb. 1 und 2) (S. 27). Zur Grundlösung (1 ml Leitsalz + 0,2 ml Jodlösung) werden 0,05 bzw. 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, und 0,5 ml Eichlösung gegeben und soviel Methanol, daß

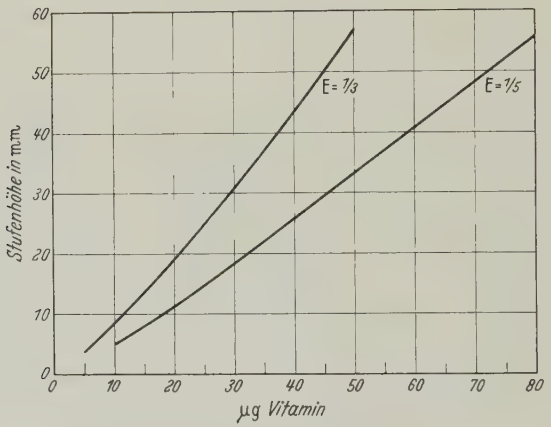

Abb. 3. Eichkurve Vitamin A

das Gesamtvolumen 2,2 ml beträgt. Nach 3 min wird polarographiert. Die Höhe der Oxydationsstufe ist von der Menge der zugegebenen Jodlösung mit abhängig. Als Stufenhöhe wird der Wendepunkt der Kurve angesehen und geometrisch ermittelt. Beim Ausmessen der Stufen der Eichlösung wird die Stufenhöhe der leeren Lösung abgezogen. Die experimentell erhaltenen Stufenhöhen werden als Ordinaten gegen die entsprechenden Konzentrationen des Depolarisators an den Abszissen aufgetragen (Abb. 3).

Es wurden eine Reihe von Vitamin A-Konzentraten unter den gleichen Bedingungen untersucht. Da diese meist Fettsäureester von Vitamin A darstellen, wurde in Anlehnung an die Hamburger Einheitsmethode[2] verseift und der Rückstand mit Methanol aufgenommen. Die Arbeitsweise wird bereits auf die Bestimmung von Vitamin A in Lebertran angewendet**.

* Den Firmen *E. Merck*, Darmstadt, und *Deutsche Hoffmann-La Roche AG.*, Grenzach, danken wir für die Überlassung von Vitamin A-Präparaten.

** Hierüber wird an anderer Stelle noch ausführlich berichtet.

Die Methode ist durch die Schnelligkeit ihrer Durchführung besonders für Serienanalysen geeignet. Sie liefert nach unseren bisherigen Erfahrungen exaktere Werte als die Bestimmung nach Carr-Price.

Literatur

[1] Heyrovský, J., u. H. Hasselbach: Z. Pflanzenzücht. **25**, 443 (1943). — [2] Pharmazie **4**, 370 (1949).

Prof. Dr. F. Weiss, W. Keller, Berlin-Weißensee, Goethestr. 16/17

Aus dem metallographischen Laboratorium der DEGUSSA, Pforzheim

Über ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des freien Cyanids

Vorläufige Mitteilung

Von
Gerhard Heilmann

(Eingegangen am 19. Juli 1955)

Man bezeichnet den in Lösungen komplexer Cyanide nicht im Komplex gebundenen Anteil des Gesamtcyanidgehaltes als freies Cyanid. Von praktischer Bedeutung ist das Verhältnis von freiem zu gebundenem Cyanid in der Elektrochemie. Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung der komplexen Metallcyanide, wie sie die Galvanotechnik z. B. zum Versilbern, Verkupfern, Verzinken oder Vercadmen verwendet, beeinflußt der Gehalt des Elektrolyten an freiem Cyanid weitgehend das Abscheidungspotential, die Eigenschaften des Niederschlags und die Anodenlöslichkeit. Er muß daher innerhalb bestimmter, empirisch als günstig festgestellter Grenzen gehalten und laufend analytisch überwacht werden. Die übliche Bestimmung des freien Cyanids nach Liebig durch Titration mit Silbernitratlösung kann aber dann nicht angewandt werden, wenn das betreffende Metall neben den Cyano- auch Hydroxokomplexe bildet wie etwa Zink oder Cadmium. In diesem Fall titriert man den Gesamtcyanidgehalt, wobei das Metall durch Zugabe eines Überschusses an Alkalihydroxyd in Lösung gehalten wird, und berechnet aus dem Gesamtcyanidgehalt und dem Metallgehalt das freie Cyanid[1]. Ob die in der Lösung vorliegende Zusammensetzung des Komplexes mit der dieser Berechnung zugrunde gelegten stöchiometrischen Formel übereinstimmt, kann nicht nachgeprüft werden, solange man keine Möglichkeit hat, das freie Cyanid direkt zu bestimmen.

Eine solche Möglichkeit bietet die colorimetrische Bestimmung des freien Cyanids mit Kaliumnickelcyanid. Die Farbtiefe einer (bei stärkerer

Verdünnung blaßgelben) Lösung von $K_2Ni(CN)_4$ nimmt zu mit steigendem Gehalt der Lösung an freiem Cyanid. Beim colorimetrischen Vergleich zweier Lösungen, die gleich viel Kaliumnickelcyanid (z. B. 1%), aber verschiedene Mengen Kalium- oder Natriumcyanid enthalten, erweist sich unter der Voraussetzung gleicher Temperatur in dem für galvanische Zwecke in Betracht kommenden Konzentrationsbereich nach Einstellung gleicher Farbtiefe die Beziehung

$$c_1 \cdot s_1 = c_2 \cdot s_2$$

(c = Konzentration an freiem Cyanid, s = Schichtdicke)

als erfüllt. Durch Vergleich mit einer Bezugslösung bekannten Cyanidgehaltes läßt sich somit der Gehalt einer zu untersuchenden Lösung an freiem Cyanid leicht messen. Auch mit dem Pulfrich-Photometer durchgeführte Messungen bestätigen innerhalb einer gewissen Streubreite die Abhängigkeit der Intensität der Färbung des Nickelkomplexes von der Konzentration an freiem Cyanid*. Zu einer abschließenden Stellungnahme reichen die bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnisse allerdings noch nicht aus. So müssen z. B. die Grenzen der Anwendbarkeit des neuen Verfahrens noch ermittelt werden.

Daß die colorimetrisch gefundenen Werte für das freie Cyanid von den aus dem Metallgehalt und dem Gesamtcyanidgehalt errechneten teilweise stark abweichen, war besonders in Lösungen mit hohem Hydroxydgehalt zu erwarten. So wurde in einer aus Natriumzinkcyanid, freiem Natriumcyanid und Natriumhydroxyd angesetzten Lösung bei einem Mol-Verhältnis

$$Zn^{++} : CN^-_{\text{gesamt}} = 1:5$$

ein Mol-Verhältnis

$$CN^-_{\text{gebunden}} : CN^-_{\text{frei}} = 1:4$$

gefunden, während sich bei Berechnung des freien Cyanids nach der für das ungelöste Komplexsalz gültigen Formel $Na_2Zn(CN)_4$ das umgekehrte Verhältnis ergibt.

Unabhängig von der Ursache der Farbänderung des Nickelkomplexes darf angenommen werden, daß die Dissoziations- und Gleichgewichtsverhältnisse in der zu untersuchenden Lösung durch Zugabe von 1 Gewichtsprozent $K_2Ni(CN)_4$ nicht wesentlich verändert werden, da die molare Konzentration des Gesamtcyanids im technisch wichtigen Konzentrationsbereich etwa das Zwanzigfache der molaren Konzentration des Nickelkomplexes beträgt. Man bestimmt also mit Hilfe der Farbe der $K_2Ni(CN)_4$-haltigen Lösung die tatsächlich im cyanidischen Bad vorhandene Konzentration an CN^--Ionen. Auf diese Weise ermöglicht die colorimetrische Bestimmung des freien Cyanids die Analyse der

* Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn Spatz, DEGUSSA, Wesseling.

Zusammensetzung komplexer Metallcyanide auch in Lösungen, die mehrere mit dem betreffenden Metall komplexbildende Anionen enthalten.

Literatur

[1] H. Krause: Die Betriebsüberwachung und Untersuchung galvanischer Bäder und Niederschläge, 2. Auflage, S. 99. Carl Hanser Verlag, 1949.

G. Heilmann, Pforzheim, Zerrennerstraße 23—25

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Bedeutung der Ultraviolettspektrophotometrie zur Feststellung der Struktur organischer Verbindungen gibt P. Rumpf[1] Hinweise. Nach kurzer Beschreibung der Apparate und Erläuterung der theoretischen Grundlagen wird der Wert der ultraviolettspektroskopischen Untersuchung am Beispiel der Verbindungen mit einer oder zwei *Carbonylgruppen* auseinandergesetzt. G. Denk

Die Farbreaktionen von Aldehyden mit fuchsinschwefliger Säure, Diazobenzolsulfonsäure (ohne und mit Natriumamalgam), Phenylhydrazin + Diazobenzolsulfonsäure (= Formazanreaktion) und mit m-Phenylendiamin haben L. Rosenthaler und G. Vegezzi[2] an 43 aliphatischen und aromatischen Aldehyden erneut untersucht. Meist wurden bekannte Angaben über die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Vertreter bestätigt, in einigen Fällen aber auch Abweichungen von Literaturangaben gefunden. Keines der geprüften Reagentien wirkte mit allen Aldehyden positiv; die wenigsten Ausnahmen ergaben sich mit m-Phenylendiamin und bei der Formazanreaktion. In Abhängigkeit von der Natur des Aldehyds wurden teils größere, teils geringere Unterschiede im Farbton mit ein und demselben Reagens festgestellt. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. F. Neumann

Aldehyde und Ketone können papierchromatographisch als Girard-Derivate getrennt werden, wie R. B. Seligman, M. D. Edmonds, A. E. O'Keeffe und L. A. Lee[3] berichten. Als bestes Lösungsmittel bewährte sich Butanol-Äthanol-Wasser (27 : 3 : 10) auf Whatman-Papier Nr. 1 bei einer Laufzeit von 18 Std. Zur Sichtbarmachung der Flecken wird das Papier einige Minuten im Luftstrom getrocknet und dann in eine verdünnte Lösung von Kaliumjodoplatinat getaucht. Nach dem Auswaschen des überschüssigen Reagenses mit Wasser verbleiben dunkle Flecke auf hellem Untergrund. Nach dieser Methode gelang es, Gemische der Girard-P- oder -T-Derivate folgender Verbindungen zu trennen: 5-Oxymethylfurfurol, Furfurol und 5-Methylfurfurol; o-Oxybenzaldehyd und p-Oxybenzaldehyd; 4-Oxy-3-methoxybenzaldehyd und 4-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd. H. Sperlich

---

[1] Chim. analytique **36**, 229—233 (1954). Lab. C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise (Frankreich).

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. u. -Forsch. **45**, 178—182 (1954). Eidg. Alkoholverw., Bern (Schweiz).

[3] Chem. and Ind. **1954**, 1195. Philip Morris & Co., Inc., Richmond, Virginia (USA).

Die Bestimmung geringer Ketonmengen durch Colorimetrieren im ultravioletten Spektralgebiet beschreiben S. A. Ščukarev, S. N. Andreev und O. V. Sapožnikova[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2]. — In einen wassergekühlten Scheidetrichter werden eingefüllt 20 ml Jodlösung (200 g KJ + 100 g J_2 + 400 ml Wasser), 6,6 ml 20%ige NaOH-Lösung, endlich 20 ml Prüflösung. Nach 5 min Schütteln wird der J-Überschuß mit einigen Tropfen 5%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung beseitigt und das ausgeschiedene Jodoform mit 20 ml reinem Chloroform (oder mit über Na getrocknetem Äther) extrahiert. Sodann wird im Absorptiometer mit Lichtfilter für 360 mμ colorimetriert. Das Verfahren wurde für *Aceton, Methyläthylketon, Pentanon-2* (*Methylpropylketon*), *Hexanon-2* (*Methylbutylketon*), *Heptanon-2* (*Methylamylketon*) *und Octanon-2* (*Methylhexylketon*) geprüft, jedoch ließen sich die Eichkurven nicht zur Deckung bringen. 1 Mol Keton gibt mit $3J_2$ 1 Mol CHJ_3 und 3 NaJ. Die Empfindlichkeit beträgt $2 \cdot 10^{-5}$%, kann jedoch bis auf 10^{-6}% gesteigert werden; der Fehler ist 0—15%, die Analysendauer beträgt 15—20 min. Bei Bestimmung des Acetons in Gegenwart einer 100fachen Formaldehydmenge beginnt ein Absinken des gefundenen Acetongehalts. A. von Wilpert

Die Bestimmung von Formaldehyd nach der Dimedonmethode wurde von D. Spencer und T. Henshall[3] studiert. Verff. stellten fest, daß die Kondensation beider Stoffe zu 1, 3, 1′,3′-tetraketo-5, 5, 5′,5′-tetramethyl-4-4′-dicyclohexylmethan in einer Reaktion zweiter Ordnung verläuft, deren Geschwindigkeitskonstante von Temperatur und p_H-Wert der Reaktionslösung abhängig ist. Der günstigste p_H-Bereich ist 8 –8,5. — *Ausführung.* Die Lösung von 0,80 g Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-dion-1,3) in 15 ml Äthanol wird mit einer Phosphat-Citronensäurepufferlösung von p_H 8,0[4] auf 1 Liter aufgefüllt. 50 ml einer nicht mehr als 15 mg HCHO enthaltenden Analysenlösung werden mit 200 ml der Reagenslösung versetzt und 12 Std bei Raumtemperatur stehengelassen. (Bei Erwärmen auf 50° C genügt 2stündiges Stehen.) Nach Zusatz von 25 ml konzentrierter Salzsäure zu der gegebenenfalls auf Raumtemperatur gekühlten Reaktionsmischung wird der gebildete Niederschlag durch eine G 3-Glassinternutsche gesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 105°—110° C getrocknet. 292 mg der Fällung entsprechen 30 mg Formaldehyd. K. Söllner

Eine colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Formaldehyd neben Methanol und Ameisensäure und von Methanol in der Atmosphäre und aus biologischem Material beschreiben R. Fabre, R. Truhaut und A. Singerman[5]. — *Ausführung.* 3 ml der eisgekühlten Formaldehydlösung werden nach Zusatz von 5 ml frisch hergestellten Reagens (4 ml 5%ige Chromotropsäurelösung mit 15 m Schwefelsäure auf 100 ml aufgefüllt) 30 min im siedenden Wasserbad erhitzt, mit Wasser gekühlt und mit 9 m Schwefelsäure auf 10 ml ergänzt. Die Extinktion einer 10 mm dicken Schicht der mehrere Stunden haltbaren Lösung des hierbei entstandenen violetten Farbstoffes wird im Pulfrich-Photometer mit Gelbfilter S 57 gemessen und gegen eine Eichkurve verglichen. Diese wird unter Verwendung bekannter Mengen von Trioxymethylen, das durch Erwärmen im schwach sauren Medium depolymerisiert wurde, hergestellt. Von *methanolhaltigen* Lösungen werden

[1] Ž. anal. Chim. **9**, 193—195 (1954) [Russisch]. Ždanow-Univ. Leningrad.

[2] Andreev, S. N., und R. I. Gindina: Ž. prikl. Chim. **26**, 104 (1953). — Ščukarev, S. A., und S. N. Andreev: Ž. anal. Chim. **8**, 22 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 428—430 (1954). John Cass College, Aldgate, London.

[4] Britton, H. T. S.: Hydrogen Ions, S. 182. Chapman and Hall, 1929.

[5] Ann. pharmac. franç. **12**, 409—428 (1954). Faculte de Pharmacie, Paris.

2 ml unter Eiskühlung mit 0,5 ml 85%iger Phosphorsäure und 0,05 ml 5%iger $KMnO_4$-Lösung versetzt; nach 5 min wird der $KMnO_4$-Überschuß durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Hydrogensulfitlösung entfärbt. 2 ml *ameisensäurehaltiger Lösung* werden nach Eiskühlung mit einem etwa 80 mg schweren Stück Magnesiumband und in Abständen von 1 min mit 10mal 0,05 ml gekühlter reiner Salzsäure versetzt. Der bei beiden Verfahren entstandene Formaldehyd wird nach der oben angeführten Methode ermittelt. Aus Luft werden die drei gesuchten Substanzen nach der Technik von M. Nicloux[1] durch Einleiten in Wasser herausgelöst. Biologisches Material wird nach im Original beschriebenen Verfahren destilliert (umfangreiche Literaturübersicht im Original). K. Söllner

Zur polarographischen Bestimmung von Chloracetaldehyden haben P. J. Elving u. C. E. Bennett[2] folgende Arbeitsvorschriften angegeben: *Zur Bestimmung eines einzelnen Chloracetaldehyds* in reiner Lösung werden 25 ml der $1—4 \cdot 10^{-3}$ m Lösung (bei Chloralhydrat $0{,}4—2 \cdot 10^{-3}$ m) mit dem gleichen Volumen 1 m NH_4Cl-Ammoniakpufferlösung vom p_H 8,4 oder Boratpufferlösung vom p_H 9,2 (0,082m Natriumboratdekahydrat und 0,82m Kaliumchlorid) vermischt, 10 min mit Stickstoff entlüftet und unter Stickstoff von —0,5 bis —1,9 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert ($m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}2$ bei 25 ± 0,2° C und 80 cm Hg-Säule). Die in Boratlösung bei —1,25 V, in Ammoniakpufferlösung bei —1,20 V gemessene und gegen eine Blindprobe korrigierte Stufenhöhe dient dann zur Ermittlung des Chlor- bzw. Dichloracetaldehydgehalts mit Hilfe von Eichpolarogrammen. Der Chloralhydratgehalt wird in gleicher Weise aus der Stufenhöhe bei —1,65 bzw. —1,60 V bestimmt. — *Zur Bestimmung des Chloralgehalts neben Chlor- und Dichloracetaldehyd* wird nach dem Verdünnen auf einen Aldehydgehalt von $0{,}5—2 \cdot 10^{-3}$ m mit dem gleichen Volumen der angegebenen Pufferlösungen verdünnt und polarographiert. Die Differenz der um den Grundstrom korrigierten Diffusionsströme bei —1,20 und —1,60 V wird dann zur Ermittlung des Chloralgehalts ausgewertet. Sollen Chlor- und Dichloracetaldehyd neben Chloralhydrat analysiert werden, dann ist zunächst eine Verdünnung bis zu einem Chloralgehalt unter $4 \cdot 10^{-4}$ m erforderlich. Die Höhe der ersten Stufe (bei —1,10 bzw. —1,20 V) liefert dann den Gehalt an Chlor- und Dichloracetaldehyd, deren Stufen sich überlagern und die daher einzeln nicht bestimmt werden können. Der Fehler der Bestimmungen liegt bei 3%. K. Cruse

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft bezügliche

Der bekannte Probierstein zur Untersuchung der klassischen Edelmetallegierungen (Au-Ag-Cu) kann nach G. Rey-Coquais[3] mit Vorteil auch zur Prüfung vieler anderer Legierungen herangezogen werden, die in der Schmuckindustrie Eingang gefunden haben. Der auf dem Stein erhaltene Strich wird weiteren geeigneten chemischen Prüfungen mit Säuren, verschiedenen Reagentien und Reagenspapieren unterworfen. Der Verf. gibt zahlreiche Beispiele, die sich auf neuere Legierungen von Gold (mit Ni, Zn, Cu), Palladium, Platin, auf nichtrostende Stähle usw. beziehen. Durch methodische Prüfung gelingt es leicht, einige 20 Legierungen und Metalle zu identifizieren. H. Kurtenacker

[1] C. R. Soc. Biol. **73**, 59 (1912); Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 194 (1935).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1572—1575 (1954). Univ. Ann Arbor, Mich. u. Pennsylvania State University, State College, Pa. (USA).

[3] Chim. analytique **36**, 330—331 (1954).

Die Bestimmung von Zinkoxyd im Zinkstaub und in Zinkaschen kann nach E. Eberius und W. Kowalski[1] durchgeführt werden, indem man die Probe in wasserfreien Chlor- oder Bromwasserstofflösungen löst und in der Flüssigkeit das entstandene Wasser mit Karl-Fischer-Lösung titriert. Nach den Gleichungen $Zn + 2HX = ZnX_2 + H_2$; $ZnO + 2HX = ZnX_2 + H_2O$ (X = Cl, Br) entspricht 1 Mol H_2O 1 Mol ZnO. Die relativen Streuungen der erhaltenen Werte betragen bei der ZnO-Bestimmung im Zinkstaub nach der HCl-Methode etwa $\pm$ 0,6%, nach der HBr-Methode $\pm$ 1,0%, nach der zum Vergleich herangezogenen Methode von M. Schütze[2] $\pm$ 1,0%. Die HCl-Methode ist einfacher auszuführen als die HBr-Methode. — *Chlorwasserstoffmethode. HCl-Eisessiggemisch.* Man destilliert Eisessig über kalziniertem Natriumsulfat in einer Umlaufapparatur, bis der H_2O-Gehalt auf 0,01—0,03% gesunken ist und sättigt den Eisessig dann mit trockenem Chlorwasserstoff, der bis zu einem Gehalt von 9% begierig aufgenommen wird. Das Gemisch wird in dem Apparat Abb. 1 gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Der Apparat gestattet auch die Abnahme eines genau bekannten Flüssigkeitsvolumens (30 ml). — *Bestimmung.* Man löst in einem trockenen Erlenmeyer-Enghalskolben (durch $CaCl_2$-Rohr gegen eindringende Feuchtigkeit geschützt) 0,2—0,5 g Zinkoxyd oder 2—5 g Zinkstaub in 30 ml HCl-Eisessiggemisch wenn nötig unter Erwärmen auf etwa 60° C, versetzt die farblose und klare Lösung je Gramm Einwaage mit 20 ml Pyridin und titriert mit Fischer-Lösung bis zur bleibenden Braunrotfärbung. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt. *Bromwasserstoffmethode.* Das Lösegemisch wird erhalten, indem man einen HBr-Strom durch ein Gemisch von Äthyläther und Toluol (1:1) bis zur Sättigung leitet. Bei der Auflösung von zu prüfendem Zinkoxyd oder Zinkstaub bilden sich 2 Schichten, das entstandene Wasser ist vollständig in der unteren Schicht (Zinkbromid) enthalten. Die obere gänzlich wasserfreie Schicht (Ätherlösung in Toluol) wird abgehebert, die untere Schicht wird mit Pyridin versetzt und dann wie oben angegeben weiter behandelt.

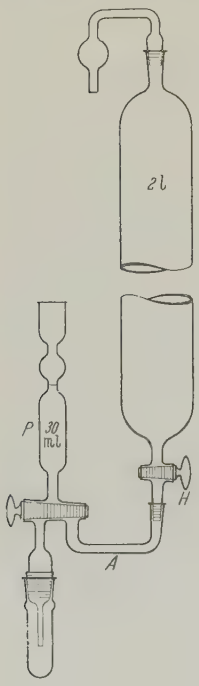

Abb. 1
Gerät zur Aufbewahrung und zur Abnahme des HCl-Eisessiggemisches nach Eberius und Kowalski

Das HCl-Verfahren ist nach einer weiteren Mitteilung von E. Eberius und W. Kowalski[3] auch zur *Sauerstoffbestimmung* in *CaO*, *MgO*, *HgO*, *CdO*, Cu_2O, Bi_2O_3, As_2O_3 unverändert anwendbar. Beim Lösen in HCl-Eisessig etwa auftretende Kristallausscheidungen ($CdCl_2$, CuCl) beeinträchtigen die Bestimmung nicht. Die Lösedauer der Oxyde beträgt 10 –30 min. Bei Anwendung von 80—90 mg Oxyd wird der gebundene Sauerstoff auf etwa $\pm$ 0,3% genau gefunden. Eine wesentliche Fehlerquelle ist die Feuchtigkeit der Oxyde. Man bestimmt sie in einer besonderen Probe durch Extraktion mit Methanol von bekanntem Blindwert und Titration nach K. Fischer. — *Für die Oxyde MnO, CuO, PbO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, MnO_2, PbO_2, Pb_3O_4* sind kleine Abänderungen der Arbeitsweise notwendig. *PbO* löst sich in HCl-Eisessig schlecht, es wird deshalb in reinem Eisessig gelöst. Vor dem Neu-

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **7**, 229—234 (1954). A.-G. f. Zinkindustrie, Duisburg-Hamborn.

[2] Diese Z. **118**, 241 (1939).

[3] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **7**, 339—343 (1954).

tralisieren gibt man 0,2 g wasserfreies Kaliumjodid zu. Das ausfallende goldgelbe Bleijodid erleichtert das Erkennen des Titrationsendes nach Zusatz von Pyridin. Bei Fe_3O_4 und Fe_2O_3 stört die bei Pyridinzusatz auftretende schwarzrote Farbe der Lösungen. Wenn man aber dem Lösungsgemisch von HCl-Eisessig 25 g etwa 96%ige Phosphorsäure (aus 85%iger Säure durch P_2O_5-Zusatz hergestellt) je Liter zufügt, so bleibt die Eisenlösung farblos. Die dunkelgrüne *MnO*-Lösung wird entfärbt, wenn man statt reinem Pyridin ein an SO_2 gesättigtes Pyridin (218 g/l) verwendet. Der gleiche Zusatz wird auch bei der Untersuchung von MnO_2 und PbO_2 angewendet. Die *CuO*-Lösung wird durch Pyridin dunkelgrün. Man setzt 0,2 g KSCN zu, es fällt Cu(I)-Salz aus und das Grün verschwindet. — *Für die Oxyde BaO, CoO, NiO, Sb_2O_3, SnO_2, TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3* ist das Verfahren wegen geringer Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Stoffe nicht anwendbar. Gewisse *Metallcarbonate* und *Metallsulfide* (z. B. die Carbonate von Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, die Sulfide von Zn, Sn^{II}, Mn, Cd, Sb^{III}, V^{V}) lösen sich ebenso wie die Oxyde unter Bildung von Wasser in HCl-Eisessig und können ebenso wie die Oxyde bestimmt werden. — Die Verff. wandten ihr Bestimmungsverfahren mit Erfolg an zur Bestimmung von ZnO, PbO, FeO, Cu_2O in den Pulvern der betreffenden Metalle, zur Bestimmung von ZnO, Fe_2O_3, FeO, CaO in Erzen, zur Bestimmung von Fe_2O_3 bzw. ZnO in Abbränden, von CaO und MgO in Schlacken, ZnO in Lithopone usw. A. Kurtenacker

Eine photometrische Schnellmethode zur Bestimmung kleiner Chrom-Mengen im Hüttenaluminium mit Diphenylcarbazid haben L. Erdey und J. Inczédy[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* 1 g metallisches Aluminium wird durch Zugabe von 50 ml Wasser, 3 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml konz. Phosphorsäure und 3 ml 0,5%iger Quecksilber(II)-sulfatlösung unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird zur Sirupdicke eingeengt. Man nimmt mit Wasser auf, erwärmt bis zur Klärung und leitet in die heiße Lösung 10 min lang H_2S ein. Man läßt bei bedecktem Gefäß gut absitzen, verkocht anschließend H_2S, kühlt ab, füllt im 100 ml-Meßkolben bis zur Marke auf und filtriert partiell. Anschließend werden 50 ml Abnahme mit 1 ml 1%iger Silbernitrat- und 4 ml 5%iger Ammoniumperoxydisulfatlösung in 10 bis 15 min etwa auf das halbe Volumen verkocht. Zur Zerstörung der Permangansäure gibt man einige Kristalle Natriumazid zu, kühlt, versetzt mit 2 ml 0,25%iger Diphenylcarbazidlösung (in Aceton-Wassergemisch 1:1, täglich frisch bereitet), füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt gegen Wasser bei 530 bis 550 mμ. Die Eichkurve von 0—20 μg Cr wird mit steigenden Mengen einer Chrom-(III)-sulfatlösung unter Zusatz von 1 g reinstem Aluminium bei den gleichen Bedingungen aufgestellt. Bei Fe-Gehalten von über 0,5% setzt man entsprechende Mengen Fe zu, um den Einfluß zu kompensieren. Soll die Empfindlichkeit der Methode gesteigert werden, muß man vom Hauptbestandteil Aluminium abtrennen. Die Einwaage wird in Natronlauge gelöst, wenn wenig Fe vorhanden ist, gibt man 10 ml 0,01 m Eisen(II)-sulfatlösung zu, kocht kurz auf, läßt absitzen, filtriert und wäscht heiß aus. Filter und Niederschlag raucht man mit 4 ml 6 n Schwefelsäure und 20 ml konz. Salpetersäure ein. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 50 ml Wasser auf, gibt 0,5 ml Phosphorsäure, 1 ml Silbernitrat- und 4 ml Persulfatlösung zu und verarbeitet weiter wie oben beschrieben. Die Eichkurve wird mit Chrom-(III)-testlösung und Eisenlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — Der Analysenfehler beträgt bei Cr-Gehalten von 0,001% etwa $\pm$ 2%. H. Pohl

Für die colorimetrische Bestimmung des Eisens in Aluminium und Zinklegierungen eignet sich nach M. Jean[2] *Isonitrosomalonylguanidin*, welches mit Fe^{II} eine Blaufärbung ergibt. — Bei der analogen Bestimmung von Kobalt in Stählen

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 289—301 (1954). Techn. Univ. Budapest.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 451—462 (1954). Paris.

kann der Überschuß des Reagenses mit Brom statt wie früher angegeben mit Salpetersäure zerstört werden[1]. — *Ausführung. Eisen in Aluminiumlegierungen.* 0,5 g der Legierung werden in 10 ml Salzsäure (1:1) bei Gegenwart von 1 ml einer Nickelchloridlösung (20 g/l) gelöst. Man oxydiert mit 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd, kocht etwa 3 min und verdünnt im Meßkolben auf 200 ml. Davon werden 10 ml in einem 100 ml-Meßkolben unter jedesmaligem Umschütteln mit 1 ml einer Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (10 g/l) und nach einigen min mit 2 ml Kaliumcyanidlösung (10g/l) versetzt, ein etwa auftretender Niederschlag wird mit 1 Tropfen Salzsäure wieder gelöst, ferner werden 5 ml einer Lösung von Isonitrosomalonylguanidin (2 g/l) und 50 ml Natriumacetatlösung (50 g/l) hinzugefügt. Anschließend wird zur Marke aufgefüllt. — *Eisen in Zinklegierungen.* Bei sehr kleinem Eisengehalt löst man die Einwaage (1 g bei 0,001—0,005% Fe, 0,5 g bei 0,005—0,01% Fe) mit 10 ml Salzsäure (1:1), oxydiert mit 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd, engt auf 2—3 ml ein und nimmt mit 20 ml Wasser auf. Im Meßkolben gibt man dazu 2 Tropfen einer Lösung von Thymolblau (0,1 g in 15 ml H_2O und 4,3 ml 0,05 n Natronlauge gelöst und auf 500 ml verdünnt), tropft Natronlauge (400 g/l) hinzu bis zum Umschlag nach Gelb und färbt mit Salzsäure (1:1) wieder Rosa. Unter Schütteln fügt man 1 ml Hydroxylammoniumchloridlösung, 2 ml KCN-Lösung, 5 ml der Reagenslösung, 5 ml Eisessig, 15 ml Ammoniak (D 0,9) und 15 ml Natriumacetatlösung (250 g/l) hinzu und verdünnt auf 100 ml. — Bei einem Eisengehalt zwischen 0,01 und 0,3% löst man die Einwaage (0,5—1 g) mit 5—10 ml Salzsäure (1:1) und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd, engt auf 5 ml ein, überführt in einen Meßkolben (50—150 ml), gibt 2 Tropfen Thymolblaulösung hinzu und läßt Natronlauge bis zur Gelbfärbung und Salzsäure bis zur Rosafärbung zutropfen. Unter Umschütteln versetzt man dann mit 1 ml Hydroxylammoniumchloridlösung, 2 ml Kaliumcyanidlösung, 5 ml Reagenslösung und 50 ml Natriumacetatlösung und füllt zur Marke auf. — In den so erhaltenen Lösungen wird die Lichtabsorption bei 630 mμ gemessen. Mit den verwendeten Chemikalien muß ein Blindwert ermittelt werden. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Eisen unter gleichen Bedingungen aufgenommen. G. Denk

Die Brom-Methanol-Methode zur Oxydbestimmung in Aluminium[2] haben J. Fischer und H. Bechtel[3] verbessert. 0,001—0,003% Al_2O_3 im Reinstaluminium können nach der verbesserten Methode mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001% Al_2O_3, höhere Al_2O_3-Gehalte mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm$ 4% bestimmt werden. Wesentlich ist, daß man das verwendete Filterpapier nach der Filtration mit 0,1 n Salzsäure auswäscht, weil Aluminium aus seiner Lösung in Brommethanol heraus am Papier absorbiert wird. Die Verff. berichtigen die von Ihnen kürzlich mitgeteilte Vorschrift[4] wie folgt: Man übergießt 1 g der Probe in einem bedeckten 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 60 ml Methanol und versetzt portionsweise mit 6 ml Brom, anfangs unter Kühlen, später unter Erwärmen. Nach vollständiger Lösung des Aluminiums ($^1/_2$ bis mehrere Std) wird durch ein mit Methanol eingesetztes Weißbandfilter von 9 cm ⌀ filtriert, mit Methanol bis zur Farblosigkeit und anschließend mit kalter 0,1 n Salzsäure 5mal ausgewaschen. Man verascht das mit destilliertem Wasser nachgespülte Filter im Platintiegel, raucht mit 4 ml Flußsäure, die 4 Tropfen Salpeter- und 4 Tropfen Schwefelsäure enthalten, ab und bestimmt

[1] Jean, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 278 (1952); vgl. diese Z. **138**, 222 (1953).

[2] Werner, O.: diese Z. **121**, 385 (1941); Metall **4**, 9 (1950); vgl. diese Z. **132**, 151 (1951).

[3] Z. Metallkunde **45**, 612—616 (1954). Univ. u. Metallges. Frankfurt/Main.

[4] Analyse der Metalle, 2. Bd., 2. Tl., S. 350, Springer-Verlag: Berlin 1953.

im Rückstand nach Aufschluß mit 0,5 g Kaliumpyrosulfat und Maskierung des Eisens mit Thioglykolsäure das Aluminium mit Eriochromcyanin colorimetrisch bei 610 mμ. Größere Al_2O_3-Gehalte (über 0,2%) können nach starkem Glühen direkt gewogen werden. K. Brodersen

Die massenspektrographische Analyse von Verunreinigungen wie Bor in Silicium, Antimon in Germanium, Arsen in Antimon und Gold auf Kupfer mit Hilfe eines doppeltfocussierenden Massenspektrographen und einer Dempsterschen Funken-Ionenquelle beschreiben N. B. Hannay und A. J. Ahearn[1]. Außer der photographischen Aufzeichnung mit Ilford-Q-Platten ist eine elektrische Registriermöglichkeit wie bei einem Massenspektrometer vorhanden. Die unterschiedliche Intensität der Funken-Ionenquelle wurde bei der Messung durch eine Hilfselektrode, die zwischen dem elektrischen und dem Magnetfeld angebracht ist, berücksichtigt und elektronisch kompensiert. Da aber bei einer Verunreinigung von 0,0001% der Ionenkollektorstrom in der Größenordnung von 10^{-16} A liegt, wurde im allgemeinen die photographische Registrierung vorgezogen. Vorbedingung dazu ist, daß die Intensität auf dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der Photoplatte liegt und eine Reihe Eichsubstanzen zur Verfügung stehen. Für viele Systeme könnten dabei radioaktive Elemente als Verunreinigungsspuren in den Eichlegierungen dienen. Berechnungen wurden für die Systeme B in Si und Sb in Ge ausgeführt. Als inneren Standard benutzt man zweckmäßigerweise eine Linie des Hauptbestandteils mit passender Intensität, z. B. für Ge m/e = 140 (Ge_2) und Sb m/e = 123. Die so gewonnenen Analysen haben im Bereich von etwa 10^{-6} bis 0,1%, entsprechend 10^{15}—10^{19} Fremdatome im cm^3, einen Unsicherheitsfaktor von 2 -3. Auch pulverförmige Nichtleiter können abgefunkt werden, wenn sie in Röhrchen aus geeignetem Metall gebracht werden, das das Pulver zusammenhält, die Stromleitung übernimmt und in dem betreffenden m/e-Bereich nicht stört. Bei $Zr(NO_3)_4$ in Li_2CO_3 kann man z. B. dünne Goldröhrchen benutzen. Oberflächenverunreinigungen können ebenfalls leicht analysiert werden. Sie sind als solche leicht dadurch zu erkennen, daß nur die ersten Aufnahmen die Linien der Verunreinigung zeigen. Das Hauptanwendungsgebiet für das massenspektrometrische Verfahren dürfte dort liegen, wo die Emissionsspektralanalyse nicht mehr empfindlich genug ist bzw. keine Resultate ergibt. J. Rasch

Eine Methode zur Bestimmung von Kupferspuren in reinstem Germanium mittels Aktivierungsanalyse beschreibt G. Szekely[2]. Es können noch 10^{-4} μg Cu erfaßt werden. Bei der Neutronenbestrahlung von Ge-Proben entstehen radioaktive Isotope von Ge, As und Cu. ^{64}Cu wird chemisch abgetrennt und durch Messung der Aktivität bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* Von der zu untersuchenden Ge-Probe werden kleine Würfel von etwa 0,1 g Gewicht abgeschnitten, in Quarzampullen eingeschmolzen und zusammen mit einer Standardprobe (Ge-Cu-Pulvergemisch mit 1 Teil Cu auf 10^6 Teile Ge) in einem Graphittiegel 72 Std im Reaktor bei einer Neutronendichte von 3—4 · 10^{12} n/cm^2/sec bestrahlt. Die bestrahlten Ge-Proben werden durch 2maliges 5 min langes Kochen in 9 ml alkalischer H_2O_2-Lösung (10% H_2O_2 + 6 m KOH) und Abspülen von oberflächlichen Verunreinigungen befreit und anschließend in Kolben gebracht, die 50 mg Cu-Träger enthalten. Proben + Träger werden dann in 10 ml Königswasser gelöst und unter dem aktiven Abzug (es verflüchtigen sich aktive $GeCl_4$-Dämpfe!) zur Trockne gedampft. Die festen Rück-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1056—1058 (1954). Bell Telephone Lab., Murray Hill, N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1500—1502 (1954). Sylvania Electric Products Inc., Bayside N. Y. (USA).

stände werden mit 10 ml konz. Salzsäure aufgenommen, in einen Destillierkolben übergeführt, mit H_2O auf ein Gesamtvolumen von 25 ml aufgefüllt und nach Zusatz von 0,5 g NaBr + 0,5 g Hydrazinsulfat (zur Reduktion von As^{5+} zu As^{3+}) im HCl-Strom das aktive $AsCl_3$ (Folgeprodukt β-aktiver Ge-Isotope) abdestilliert. Der Rückstand wird auf 80 ml verdünnt und filtriert. Im Filtrat fällt man Kupfer nach Reduktion mit SO_2 und Einstellen mit konz. NH_3-Lsg. auf $p_H \sim 5$ mit 1 ml n KSCN-Lösung als CuSCN. Man kocht auf, filtriert nach dem Abkühlen und wäscht mit etwas Wasser. Zur Befreiung von restlichen Fremdaktivitäten wird der Niederschlag in 10 ml konz. Ammoniaklösung gelöst und nach Zusatz von etwas SO_2 und KSCN-Lösung durch Einstellen mit konz. Salzsäure auf p_H 5 wieder ausgefällt. Man filtriert wieder und wäscht zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Die Standardprobe wird in gleicher Weise behandelt wie die Untersuchungssubstanzen. Zur Zählung wird von jeder Probe die gleiche Menge CuSCN (etwa 60 mg) in eine flache Acetylcelluloseschale eingewogen und mit einem Standardvolumen ätherischer Kollodiumlösung aufgerührt. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gleichmäßiger, gut haftender Film. Zur Messung dient ein Pb-abgeschirmter Endfensterzähler bei konstanter Zählergeometrie, wobei die Konstanz der Zählerempfindlichkeit mit einem β-Standard (^{60}Co) von Zeit zu Zeit überprüft wird. Zählverluste und Untergrund werden durch Korrektur erfaßt. F. Weigel

Ein Verfahren für die Elektrolyse von Legierungen, speziell von *Weiß- und Lötmetallen aus salzsaurer Lösung* beschreiben A. J. Lindsey und E. A. Tucker[1]. Bei einem Substanzbedarf von 5—20 mg kann die Analyse in etwa 2 Std ausgeführt werden. — Von *Weißmetallen*, mit Cu und Sb, daneben auch Sn, Pb und Zn, werden 5—20 mg in Salzsäure, die mit wenig $KClO_3$ versetzt ist, unter Erwärmen gelöst und 1,5 ml Salzsäure und 4 Tropfen 50%ige Hydrazinhydratlösung zugegeben. Bei 80° C wird unter Durchleiten von H_2 oder N_2 etwa 20 min mit 0,75 Volt elektrolysiert. Wenn die Stromstärke auf $^1/_{10}$ abgefallen ist, wird die Spannung um 0,05 Volt gesteigert und weiter elektrolysiert, bis die Stromstärke wieder fällt. Die Elektrode wird dann getrocknet und mit den beiden abgeschiedenen Metallen Cu und Sb gewogen. Man stellt dann die Kathode in Wasser, gibt 7 Tropfen Salpetersäure und 2 Tropfen 40%ige Flußsäure dazu, erhitzt und läßt 10%ige $K_2Cr_2O_7$-Lösung zutropfen, bis die Farbe bestehen bleibt. Wenn der gesamte Niederschlag von der Kathode abgelöst ist, setzt man so viel Hydrazinhydratlösung zu, bis die Lösung entfärbt ist, gibt noch 3 Tropfen Überschuß dazu und scheidet nun mit 0,7 Volt das Kupfer ab. Aus der Gewichtsdifferenz ergibt sich das Antimon. Sn, Pb und Zn können nach A. J. Lindsey und E. A. Tucker[2] ermittelt werden. — *Lötmetall*, welches Pb und Sn enthält, löst man in Salzsäure und Chlorat, scheidet beide Metalle ab, löst den Niederschlag wieder und schlägt dann das Blei als Dioxyd auf der Anode nieder. Man kann auch die Legierung in 3 ml konz. Salpetersäure + 7 Tropfen 40%iger Flußsäure lösen, zum Sieden erhitzen und 10 min mit 1,0 Volt elektrolysieren. Der Niederschlag wird unter Stromdurchgang in Wasser, dem 2 ml HNO_3 und 5 Tropfen 40%ige Flußsäure zugesetzt sind, kochend gelöst. Anschließend wird Blei als PbO_2 abgeschieden. G. Denk

Ein einfaches Schnellverfahren zur Bestimmung von Zinn, Antimon und Kupfer in Blei-Lagermetall empfiehlt H. Wiedmann[3], wobei der Zinngehalt jodo-

[1] Anal. chim Acta (Amsterdam) **11**, 260—263 (1954). Sir John Cass College, London E. C. 3 (England).

[2] Anal. chim. Acta, **11**, 149 (1954); vgl. diese Z. **145**, 432 (1955).

[3] Z. Metallkunde **45**, 658—659 (1954). Fürstlich Hohenzollernsche Hüttenverwaltung, Laucherthal.

metrisch, das Antimon bromatometrisch und das Kupfer colorimetrisch ermittelt wird. — *Arbeitsvorschrift. Zinnbestimmung.* 1 g Feilspäne werden in 20 ml konz. Schwefelsäure gelöst (etwa 4 min). Man versetzt mit 20 ml Wasser und 60 ml Salzsäure (1,19) und schüttelt. Zur klaren Lösung gibt man als Reduktionsmittel des Zinns zur Zinn(II)-Stufe 10 ml 40%ige unterphosphorige Säure und 25 ml 4%ige $HgCl_2$-Lösung als Reduktionskatalysator und kocht. In der klaren, im CO_2-Strom erkalteten Lösung wird das gebildete Kupfer (I) mit 10 ml 50%iger Aluminiumrhodanid- und 15 ml 10%iger Kaliumjodidlösung eliminiert. Anschließend titriert man das Zinn mit 0,1 n Jodlösung. Arsen muß durch vorherige Filtration entfernt werden. Für Gehalte $< 1\%$ Sn wird eine verdünnte Jodlösung (1 ml = 0,0020 g Sn) empfohlen. — Für die *Antimonbestimmung* ist der Lösevorgang der Probe derselbe. Nach dem Erkalten verdünnt man erst mit 30 ml kaltem und dann mit 200 ml kochendem Wasser, gibt 30 ml Salzsäure (1,19) zu, kocht 5 min kräftig und titriert heiß mit eingestellter Kaliumbromatlösung. — *Kupfer.* 1 g Feilspäne werden im 100 ml-Meßkolben in 20 ml 40%iger Weinsäurelösung zur komplexen Bindung von Pb und Fe und 10 ml Salpetersäure (1,4) gelöst. Nach dem Verkochen der Stickoxyde werden langsam 30 ml Ammoniak (0,91) zugesetzt und nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt. Colorimetriert wird mit dem Elektrophotometer Zeiß-Elko II gegen Wasser (Filter S 57). Der Cu-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen oder mittels Faktor errechnet. Nickelmengen $> 1{,}5\%$ stören. Sämtliche Bestimmungen sind in 12—15 min durchführbar. Die große Genauigkeit des Verfahrens wird in Tabellen aufgezeigt. H. Specker

Zur Schnellbestimmung von Kupfer in Stählen, Aluminiumlegierungen und Weißmetall empfiehlt H. J. Cluley[1] das Verfahren von V. Šedivec und V. Vašák[2], das auf der Reaktion mit Diäthyldithiocarbaminat unter Verwendung von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) als Maskierungsmittel beruht. Das Verfahren wurde eingehend überprüft und insofern abgeändert, als das Extraktionsmittel Äthylacetat durch das bequemer zu handhabende Chloroform ersetzt wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen: 1. daß Komplexon III keine hemmende Wirkung auf die Extrahierbarkeit des Kupfercarbaminatkomplexes ausübt. Die Stabilität des Komplexes ist vermutlich viel größer als die des stabilen Kupfer-Komplexon-Komplexes. 2. Um Störungen durch Nickel und Eisen auszuschalten, muß der Komplexon III-überschuß das Zweifache der Menge betragen, die zur Komplexbildung von Eisen und Nickel erforderlich ist. 3. Im untersuchten Bereich (p_H-Werte der zu extrahierenden wäßrigen Lösungen 9,6—10,6) übt die Ammoniumhydroxydkonzentration keinen Einfluß auf die Ergebnisse aus. 4. Die Meßergebnisse der Extrakte nach 24 Stunden zeigen keine bemerkenswerten Änderungen in der Absorption gegen die der ersten Messungen. Vorkehrungen gegen Farbverblassung durch Einfluß von Tageslicht brauchen daher nicht getroffen zu werden. — Die Methode liefert für die Kupferbestimmung in Stählen, Aluminiumlegierungen und Weißmetallen durchaus befriedigende Ergebnisse. Von den mit Diäthyldithiocarbaminat unter den Arbeitsbedingungen fäll- und extrahierbaren Elementen bilden nur Kupfer und Wismut gefärbte Komplexe (rotbraun bzw. gelb). Soll Kupfer neben Wismut bestimmt werden, so wird zunächst die Gesamtabsorption gemessen, dann mit Cyanid[3] der gefärbte Kupferkomplex entfernt und die Absorption des Wismutkomplexes bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich der Kupferwert. Bei gleichen Mengen Kupfer und Wismut beträgt der Anteil von Wismut an

[1] Analyst (London) **79**, 561—567 (1954). The General Electric Comp., Ltd. Wembley, Middlesex (England).

[2] Collect. czechosl. chem. Commun. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52).

[3] Allport, N. L., and D. C. Garratt: J. Soc. chem. Ind. **67**, 382 (1948).

der Absorption nur etwa $^1/_{20}$. Beträgt der Wismutgehalt weniger als $^1/_5$ des Kupfergehaltes, so wird der Fehler vernachlässigbar gering, andernfalls muß die Korrektion mit Cyanid durchgeführt werden. — *Arbeitsweise. Kupferbestimmung in Abwesenheit von Wismut.* Nicht mehr als 0,05 g Analysensubstanz mit erwartetem Kupfergehalt zwischen 25 und 250 μg werden in 2 ml Salpetersäure (1 + 1), gegebenenfalls mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst; man fügt der Lösung 3 ml Wasser zu und kocht zur Entfernung von Stickoxyden. Nach dem Kühlen versetzt man mit 20 ml 5%iger Komplexon III-lösung, neutralisiert mit Ammoniaklösung (D 0,880) gegen Lackmus, gibt noch 5 ml Überschuß zu und kühlt. Im 100 ml-Scheidetrichter schüttelt man die etwa 40 ml betragende Flüssigkeit mit 10 ml Carbaminatlösung (10 g Diäthylammonium-diäthyldithiocarbaminat in 1 Liter Chloroform) 1 min, trennt die Chloroformphase ab und extrahiert nochmals mit 10 ml Carbaminatlösung. Die vereinten Extrakte werden mit Chloroform auf 50 ml verdünnt und im Spekker-Photometer (oder ähnlichem Instrument) gegen gleichbehandelte Blindprobe gemessen (Wolframlampe, Violett-Filter Ilford Nr. 601 und 1 cm-Küvette). Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit $Cu(NO_3)_2$-Lösung (50 μg Cu/ml) aufgestellt. — *Kupferbestimmung bei Gegenwart von Wismut.* Bei bis zu 20fachem Wismutgehalt versetzt man 25 ml der Chloroformlösung, nachdem man die Absorption von Kupfer + Wismut gemessen hat, mit 5 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung, schüttelt 2 min und trennt die Chloroformphase ab. Die wäßrige Phase wird mit 0,5—1 ml Chloroform nachgewaschen und die abgetrennte Chloroformphase damit auf 25 ml aufgefüllt. Gegebenenfalls muß die Chloroformlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat geklärt werden. Die Absorption wird wie zuvor gemessen; als Bezugslösung dient reines Chloroform, das gleicher Behandlung unterworfen wurde. Durch Differenzbildung und Berechnung ergibt sich der Kupfergehalt. H. Specker

Zur Kupferbestimmung in Lagermetallen (Weißmetallen) schlagen J. Hontoria, M. E. Gárate und M. T. Gárate[1] eine spektrophotometrische Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat ohne vorhergehende Abtrennung anderer Bestandteile vor. — *Methode.* 1 g der Probe wird mit 10 ml Wasser, 3 ml Salpetersäure (D 1,33) und 4 ml Flußsäure (D 1,130) versetzt und auf 80° C erhitzt; die Lösung wird gekühlt und im Meßkölbchen auf 100 ml aufgefüllt. 6 ml davon werden auf 200 ml verdünnt. In ein Zentrifugenglas von 25 ml mit Glasschliff gibt man 2 ml der Kupferlösung, 5 ml 50%ige Ammoniumcitratlösung, 2 ml Ammoniak (D 0,880), schüttelt und fügt 1 ml 0,3%ige Diäthyldithiocarbaminatlösung und 5 ml Butylacetat zu, schüttelt kräftig, zieht die gefärbte Schicht ab und colorimetriert innerhalb 1 Std bei 400 mμ gegen eine Blindprobe. — Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Der Fehler liegt bei 0,02% Cu bei einem Gesamtgehalt von 0,4 bis 2,0% Cu.
Irmgard Schweitzer

Titan, Titanlegierungen. *Zur Bestimmung der Verunreinigungen in metallischem Titan-Schwamm* wird von J. M. Thompson[2] die Anwendung visueller oder spektrophotometrischer Methoden zur Eisen- und Manganbestimmung empfohlen. Es wird eine neue Methode zur Abtrennung des Magnesiums, eine kurze Kjeldahl-Makromethode für den Stickstoff und eine genauere Methode zur Chloridbestimmung beschrieben. Die Anwendung der Eisen- und Stickstoffbestimmung, auch bei gegossenem und geknetetem Metall, wird gezeigt. Die erstere erfolgt mittels des Rhodanidkomplexes, die Stickstoffbestimmung durch eine modifizierte Semimikro-

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **50**, 549—552 (1954). Laboratorio Central de la R. E. N. F. E.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1231—1235 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Newport, Del. (USA).

methode nach KJELDAHL. Für Metallschwamm genügt die Behandlung der Probe mit Schwefelsäure, gegossene und geknetete Formen verlangen eine Behandlung mit Perhydrol. Magnesium wird nach vorheriger Fällung als Hydroxyd mittels Oxin bestimmt. Der Einfluß von im Schwamm enthaltenem Stickstoff, der beim Lösen in Ammoniumsalz übergeht, auf die Magnesiumbestimmung wird als geringfügig erkannt. Mangan wird mittels Perjodat zu Permanganat oxydiert und colorimetrisch ermittelt, der Chloridgehalt wird gravimetrisch bestimmt. Nach Lösen der Probe in Flußsäure und Zugabe von Borsäure wird in der salpetersauren Lösung mit Ag-Ion gefällt. Diese Fällung wird nach Lösen in Ammoniak wiederholt. Auch die VOLHARDsche Methode kann bei Gehalten über 0,1% angewandt werden. Zu den Bestimmungen müssen große Probemengen verarbeitet werden, da die Verteilung der Verunreinigungen ungleichmäßig ist. Die Durchführungen der einzelnen Bestimmungsarten werden genauestens beschrieben. A. SCHLEICHER

Zur Bestimmung von Bor in Titanlegierungen ist es nötig, das Titan abzutrennen. Dies kann nach einem neuen, von G. NORWITZ und M. CODELL[1] angegebenen Verfahren durch *Ionenaustausch* erfolgen[2]. Da es nicht möglich ist, das gesamte Titan durch einen Kationenaustauscher bei solchen Säurekonzentrationen, bei denen dieser noch arbeitsfähig ist, abzutrennen, muß eine Nachfällung mit Calciumcarbonat erfolgen. Hierbei werden gleichzeitig vorhandene Elemente, wie Wolfram, Silicium und Phosphor entfernt. — *Arbeitsvorschrift.* Bei einem Gehalt von 0,025 bis 0,5 % B werden 2 g, bei einem solchen von 0,5 bis 1 % B 1 g Legierung in einem borfreien 300 ml Erlenmeyer-Kolben in 20 ml Salzsäure (1:1) durch Erhitzen unter Rückfluß aufgelöst. Zur heißen Lösung wird Salpetersäure (1:1) bis zur Entfärbung und dann noch 1 bis 2 Tropfen im Überschuß hinzugefügt. Nach dem Verdünnen auf etwa 150 ml wird die Lösung auf die Säule (22 × 3 cm) mit DOWEX 50-H gebracht, das vorher mit Salzsäure (1:2) behandelt wurde. (Die Regeneration der Säule erfolgt ebenfalls mit Salzsäure [1:2]. Nach 5 Bestimmungen soll der Austauscher entfernt werden.) Nach dem Durchlaufen wäscht man mit Salzsäure (2:100). Durchlauf und Waschlösung werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben gesammelt. Man fügt vorsichtig Calciumcarbonat bis zur Neutralisierung der Säure und dann einen kleinen Überschuß hinzu und kocht unter Rückfluß mindestens 30 min. Nach dem unmittelbaren Filtrieren durch ein feines Filter, das mit heißem Wasser gewaschen wird, kühlt man das Filtrat auf 10 bis 15° C ab, fügt 2 g Mannit und 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit Natronlauge (1 ml ≙ 0,5 mg B) auf Schwachrosa. Es wird wieder Mannit zugesetzt und, falls Entfärbung eintritt, mit Natronlauge bis zur Rosafärbung titriert. Eine Blindprobe mit borfreier Titanlegierung ist empfehlenswert. Störung durch in handelsüblichem Titan anwesende Elemente tritt nicht ein. Die Belegwerte sind gut. R. KLEMENT

Nach W. A. DUPRAW[3] kann man *0,5* bis *3,0%* *Zinn in Titanlegierungen* ohne Abtrennung des Zinns als Sulfid volumetrisch bestimmen. Man löst die Probe in verdünnter Borfluorwasserstoff- und Schwefelsäure, oxydiert mit H_2O_2, gibt Salzsäure zu, reduziert das Zinn mit Eisenpulver und titriert Zinn(II) mit 0,02 n Kaliumjodatlösung. Das Titan wird dabei als Komplex mit HBF_4 von jeglicher Redoxwirkung ferngehalten. Die Genauigkeit beträgt ± 0,5% und besser. *Ausführung.* 1,000 g der Titanlegierung wird in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 233—238 (1954). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Über ein Destillationsverfahren vgl. M. CODELL und G. NORWITZ, Analyt. Chemistry **25**, 1446 (1953); vgl. diese Z. **144**, 52 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1642—1645 (1945). Inst. of Technol. Chicago, Ill. (USA).

in 60 ml Wasser, 10 ml Schwefelsäure (1:1) und 10 ml 50%iger Borfluorwasserstoffsäure gelöst. Man kocht mit einem kleinen Überschuß an 30%igem Wasserstoffperoxyd auf, um Störung durch etwaig anwesendes Molybdän zu vermeiden, und gibt nach dem Verdünnen mit 100 ml Wasser 5 g Eisenpulver, 2 Tropfen 1%ige Antimontrichloridlösung und 60 ml Salzsäure zu. Man erhitzt den Kolben, bis alles Eisen gelöst ist, kühlt ab, fügt einige Marmorstückchen und einige ml einer 1%igen Stärkelösung zu und titriert unverzüglich mit 0,02 n Kaliumjodatlösung auf Blaufärbung. Gleichzeitig führt man eine Blindprobe aus. Die Jodatlösung wird gegen reines Zinn eingestellt, das man einer 1 g-Probe von zinnfreiem Titan zugefügt hat.

Zur Abtrennung geringer Mengen von Zinn, Eisen und Molybdän von großen Mengen Titan geben I. Kolier und Ch. Ribaudo[1] ein *papierchromatographisches Verfahren* an. Als Lösungsmittel wird mit 3 n Salzsäure gesättigtes n-Butanol verwendet. Man löst das zu untersuchende Titan in Salzsäure, oxydiert mit H_2O_2, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und chromatographiert auf Whatman Nr. 1-Papierstreifen von 56 cm Länge. Man besprüht mit einer 0,5%igen alkoholischen Alizarinlösung, welche 1 Stunde über Ammoniakdämpfen gestanden hat und violett geworden ist, und läßt 1 Stunde lang trocknen. *Die* R_f*-Werte* betragen für Titan 0,00 bis 0,10, für Molybdän 0,45 bis 0,55, für Eisen 0,50 bis 0,60 und für Zinn 0,95 bis 1,00. Die Bestimmung der abgetrennten Metalle erfolgt nach bekannten colorimetrischen und polarographischen Verfahren. K. Brodersen

Eine photometrische Tantal-Bestimmung mit Pyrogallol in Ti-Ta-Legierungen. mit 0,05– 5% Ta nach vorangegangener zweifacher Fällung des Tantals mit Tannin beschreiben G. Norwitz, M. Codell und J. J. Mikula[2]. 0,5% Nb, 1% W, P, B, 5% V, Si, Al, Cu, Co, Ni, Mg, Ca, Sn, 10% Fe, Cr, Mo, Mn stören nicht. Die Reproduzierbarkeit wurde an synthetischen Ti-Ta-Legierungen geprüft und sehr gut befunden. — *Ausführung.* 0,5 g Einwaage werden in einem bedeckten Pt-Tiegel mit 5 ml Wasser versetzt und durch tropfenweise Zugabe von Fluß- und Salpetersäure im Verhältnis 5:1 in Lösung gebracht. Danach dampft man auf 3 ml ein, läßt auf 20° C abkühlen, fügt 3 ml Wasser und 3 ml Salzsäure (D 1,18) zu und spült die Lösung in ein Becherglas über, das 100 ml 2%ige Tanninlösung enthält. Man spült den Tiegel mit 2 ml Wasser + 2 ml Salzsäure nach, fügt 8 g Borsäure zu, verdünnt auf 250 ml, kocht 10 min lang und läßt über Nacht stehen. Man filtriert ab und wäscht mit frischbereiteter Tanninwaschlösung aus (5 g Tannin + 25 ml Salzsäure [1,18] im Liter). Das Filter mit dem Niederschlag gibt man in das Becherglas zurück, fügt 240 ml Wasser, 10 ml Salzsäure und 2 g Tannin zu, zerfasert das Filter und kocht 15 min lang. Nach 2 Std filtriert man ab, wäscht mit Tanninwaschlösung aus, trocknet und verascht schließlich bei schwacher Rotglut. Den Rückstand schließt man mit 5 g Kaliumhydrogensulfat auf und laugt mit 100 ml Wasser und 10 ml Salzsäure bei 70—80° C aus. Man verdünnt auf 250 ml, fügt 0,5 g Tannin hinzu und kocht 10 min. Nach 2 Std wird filtriert, ausgewaschen, verascht und mit 7 g $KHSO_4$ aufgeschlossen. Die Schmelze laugt man bei 70—90°C mit 70 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung aus. Enthält die Probe weniger als 1% Ta, so wird sie direkt verarbeitet, bei höheren Gehalten füllt man auf 100 ml auf und nimmt entsprechenden Anteil in Arbeit. Ein Blindansatz mit gleicher $KHSO_4$- und Oxalatmenge ist erforderlich. Beide Lösungen werden nun mit 12 g Pyrogallol versetzt, im 100 ml -Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt und bei 400 - 420 mμ (max. bei 400 mμ) gegen den Blindansatz gemessen. Die Färbung ist mehrere Stunden konstant. Die Eichkurve (von 0—6 mg

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1546—1549 (1954). Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 173—182 (1954). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia Pa. (USA).

Ta) wird mit Tantal-Testlösung (1 mg Ta/ml) aufgestellt; dazu werden die Abnahmen mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure im Pt-Tiegel bis zum Rauchen erhitzt, dann der Rückstand mit 7 g $KHSO_4$ aufgeschlossen und wie beschrieben weiter verarbeitet.

Die direkte colorimetrische Bestimmung von 0,005—0,3 % Wolfram in Titan durch die Messung des gelben Wolfram-Thiocyanat-Komplexes beschreiben G. Norwitz und M. Codell[1]. Die Färbung ist zwei Stunden konstant. Mo, V und Cr stören die Bestimmung bei höheren Gehalten. So täuschen 0,05% Mo 0,004%, 1% Mo 0,05% W vor. Bei 0,05% bzw. 1,0% V ist das Verhältnis 0,004% bzw. 0,04%, während bei Anwesenheit von 0,5 bzw. 5% Cr^{III} 0,003 bis 0,025% W zuviel gefunden werden. Mehr als 0,2% Cu stören infolge Fällung von $Cu_2(SCN)_2$. Wenn bis 1% P und B, 2,5% Sn, 5% Ni, Co, Fe, Mn, Si, Al, Ca und Mg anwesend sind, liegt die Störung innerhalb des Analysenfehlers von max. ± 0,005% vom Sollwert. — *Ausführung.* 0,2 g Probematerial werden in 25 ml Salzsäure (1,19) unter Zusatz von 5 ml Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, der etwa 0,7 g granuliertes Zinn enthält. Wenn der Auflösevorgang und damit die Reduktion beendet sind, verschließt man den Kolben, pipettiert 10 ml 5%ige Kaliumthiocyanatlösung zu und kühlt 15 min im fließenden Wasser. Nach dem Auffüllen und Durchmischen wird bei 410 mμ in 13 mm-Küvetten gegen einen Blindansatz, der mit 0,2 g reinstem Titan durchgeführt wird, gemessen. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Wolframtestlösung (0,10 mg W/ml) unter Zusatz von 0,2 g reinstem Titan unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Sie reicht von 0—0,30% und ist bei dem verwendeten Coleman-Spektrophotometer Mod. 14 nahezu eine Gerade.

Zur Bestimmung von Eisen in Titanlegierungen empfehlen G. Norwitz und M. Codell[2] das *colorimetrische Verfahren mit o-Phenanthrolin*, das entweder unmittelbar in der Lösung der Probe (I) oder nach vorangegangener Ätherextraktion des Eisens (II) angewendet werden kann. An Störelementen können bei (I) neben bis zu 0,75% Fe anwesend sein: bis 0,9% V, 1% W, Co, P und B, 1,2% Ni, 1,6% Cu, 2% Cr^{III}, 5% Al, Si, Sn, Ca und Mg, 10% Mn. Sollten größere Mengen Mo bei der Methode (II) zugegen sein, ist es zweckmäßig, das Eisen im Ätherextrakt mit Ammoniak in bekannter Weise zu fällen, und dann den Eisenhydroxyd-Niederschlag wie beschrieben weiterzuverarbeiten. Es wurden Eisengehalte von 0,02—9% nach (I) mit einem max. Analysenfehler von ± 10% bestimmt; Eisengehalte von 0,1—0,6% bei Gegenwart von je 10% Cr^{III}, W, V, Cu, Ni, Co oder Mo nach (II) ergaben einen max. Fehler von ± 2%. — *Ausführung. Direkte Methode (I).* Man löst 1 g Probe in 20 ml Salzsäure (1,19) und 20 ml Wasser durch gelindes Erwärmen und füllt nach dem Abkühlen im 500 ml-Meßkolben auf. Je nach Eisengehalt werden 2—25 ml in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert und bei Abnahmen unter 25 ml wird das an dieser Zahl fehlende Volumen durch 4%ige Salzsäure ergänzt. Dann fügt man jeweils unter Umschütteln 10 ml 2%ige Hydroxylaminhydrochlorid-, 5 ml 10%ige Ammoniumtartrat-, 25 ml 10%ige Natriumacetat- und 10 ml 0,2%ige o-Phenanthrolinlösung zu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt durch und mißt die rote Färbung nach 15 min gegen einen Chemikalienblindansatz bei 490 mμ in 19 mm-Küvetten. Der p_H-Wert im Endvolumen soll bei 4,55 liegen. Die Eichkurve wird mit Eisentestlösung (0,2 mg/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt, reicht von 0—0,4% und ist bei dem verwendeten Coleman-Spektrophotometer Mod. 14 nahezu eine Gerade. — *Ätherextraktionsmethode (II).* Man löst 1 g Einwaage in 30 ml Salz-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 359—366 (1954).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 350—358 (1954).

säure (1,19) und 10 ml Wasser unter gelindem Erwärmen, fügt in der Kälte etwas Brom zu, bis die blaue Farbe von Ti^{III} eben verschwindet, und kocht dann bei bedecktem Glase 10 min. Jetzt fügt man 40 ml Salzsäure (1,10) zu, kühlt auf 10° C im Eisbad ab und extrahiert das Eisen durch 30 sec langes Schütteln mit 50 ml Äther. Nach Abziehen der wäßrigen Phase wiederholt man die Extraktion 4 mal mit je 30 ml Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden zur Trockne eingedampft, mit 15 ml Wasser und 15 ml Salzsäure (1,19) aufgenommen, einige Minuten gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ml aufgefüllt und wie bei (I) angegeben weiterverarbeitet. H. Pohl

Über die Bestimmung der Jodzahl von ungesättigten Fettsäuren und Fetten durch polarographische und durch amperometrische Analyse berichten J. Baltes und A. Hiller[1]. — Zur *polarographischen Bestimmung* wird als Grundlösung eine gesättigte Lösung von Natriumbromid in Methanol verwendet, die 5 g Stearinsäuremethylester als Maximumunterdrücker und 50 ml einer 0,1 n Bromlösung nach Kaufmann im Liter enthält. Das Methanol wird zuvor zur Entfernung elektroaktiver Begleitsubstanzen unter Zusatz von 1% Kaliumhydroxyd und 0,5% Zinkstaub 3 Std am Rückfluß erhitzt und höchstens zu 85% destilliert (5% Vorlauf). Zu 20 ml dieser nach Belüften mit Wasserstoff in brauner Flasche gut haltbaren Bromlösung wird die Probe von etwa 2—5 mg (es müssen stets 100% Bromüberschuß zugegen sein) zugesetzt. Sie wird bei schwerlöslichen Fetten zuvor in Äthanol aufgenommen (nicht mehr als 10 ml). Man belüftet 15—20 min mit an Methanol vorgesättigtem Wasserstoff (10 l/Std), führt dann die Tropfelektrode ein ($t = 2{,}04$ sec, $m = 4{,}11$ mg sec^{-1}, 43 cm Hg-Säule) und polarographiert bei 22,5° C, von 0 V beginnend, gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Von —0,15 V an beginnt ein kathodischer Stromfluß, der bei —0,3 V in einen Diffusionsstrom übergeht. Der Abstand des Schnittpunkts der Tangente des Anstiegs und des Diffusionsstroms von der Galvanometer-Nullinie wird als Stufenhöhe verwendet, die für 0,5 bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen von Brom der Konzentration proportional ist und aus der nach Vergleich mit der Blindprobe die Jodzahl errechnet wird. — *Zur Amperometrie* werden 2 -5 mg der Probe in 20 ml der gleichen, jedoch mit der doppelten Menge Stearinsäuremethylester versetzten Grundlösung ohne Bromzusatz 15 min mit Wasserstoff durchlüftet, dann wird die Tropfelektrode eingesetzt und mit $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Bromlösung nach Kaufmann, die ebenfalls mit Wasserstoff behandelt ist, bei —0,4 V in 0,5—1 ml-Zugaben bis zum deutlichen Stromanstieg titriert, wobei nach jeder Zugabe von neuem 1 min mit Wasserstoff durchmischt und die Endeinstellung des Galvanometers abgewartet wird (3—5 min). Der Äquivalenzpunkt wird graphisch interpoliert und die Jodzahl berechnet. Die umgekehrte Titration ist ebenfalls möglich, erfordert aber mit Annäherung an den Äquivalenzpunkt steigende Wartezeiten zwischen den Zugaben. — Beide Verfahren sind bezüglich der Genauigkeit der Titrimetrie gleichwertig. Die Amperometrie kann vorteilhaft zur Untersuchung der Bromaufnahme mit der Zeit, also zur Untersuchung des Reaktionsfortschritts verwendet werden. K. Cruse

Die Bestimmung von Hydroxyl-, Keto- und Estergruppen in autoxydierten Fettsäureestern und verwandten Verbindungen durch Ultrarotspektrographie geben N. H. E. Ahlers und N. G. McTaggart[2] an. Die Bestimmung kann sehr rasch durchgeführt werden und erfordert nur 20 mg, die nach der Messung unverändert zurückgewonnen werden können. Als Bezugssubstanzen werden Verbindungen mit ähnlicher Konstitution herangezogen. So dient als Standard für die

[1] Fette u. Seifen **56**, 371—377 (1954). Deutsches Inst. f. Fettforsch., Münster/W.
[2] Analyst (London) **79**, 70—76 (1954). Paint Research Station, Teddington.

OH-Bestimmung Methylricinoleat mit einer Absorptionsbande bei 3625 cm^{-1}, für die Ketogruppe Methylketostearat (1718 cm^{-1}) und für die Estergruppe Methylstearat (1742 cm^{-1}). Bei der Bestimmung der OH-Gruppe ist zu beachten, daß die Messungen bei Konzentrationen erfolgen, bei denen eine merkliche Assoziation der OH-Gruppen noch nicht eintritt. Unter Umständen muß so weit verdünnt werden, bis keine Absorption der assoziierten OH-Gruppen bei 3460 cm^{-1} mehr beobachtet wird. Zur Berechnung des Gehaltes an CO-Gruppen genügt nicht der unmittelbare Vergleich mit dem Standard, weil die Absorption der CO-Gruppe durch die Estergruppe beeinflußt wird. Hier ist zuerst der Estergehalt zu bestimmen und danach bei der CO-Gruppe eine Korrektur anzubringen. Die Messungen erfolgten mit dem Perkin Elmer-Modell 12C in CCl_4-Lösung in einer 1 cm-Küvette bei einer durchschnittlichen Extinktion von 0,4—0,8. Für Relativmessungen genügt es, die Spaltbreite einfach konstant zu halten, und zwar wurde zur OH-Bestimmung bei 0,02 mm und für die CO-Bestimmung bei 0,06 mm gearbeitet. Die Berechnungsweise wird ausführlich dargelegt und die gute Übereinstimmung zwischen der chemischen und der ultrarotspektrographischen Methode an zahlreichen Beispielen belegt. L. Acker

Die Bestimmung von Kupfer in Ölen und Fetten wird von D. C. Abbott und R. D. A. Polhill[1] mit Hilfe einer absorptiometrischen Methode durchgeführt. Nach Zerstörung der organischen Substanz durch Abrauchen und anschließende Zersetzung mit Schwefelsäure-Salpetersäure werden Kupfermengen von 0,4—40 μg als Kupferdibenzyldithiocarbaminat mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert; die optische Dichte dieser Lösung wird bei 435 mμ in einem Spektrophotometer gemessen. Gewöhnlich vorkommende Metalle, wie Kobalt, Nickel, Eisen oder Mangan in Mengen bis zu 200 μg stören nicht. Zur Bildung des gefärbten Komplexes mit Kupfer sind nach Ansicht der Verff. folgende 4 Verbindungen (deren Herstellung im Original beschrieben ist) gleich gut geeignet: 1. Zinkdibenzyldithiocarbaminat[2] (Reagenskonzentration 0,05 g/100 ml CCl_4); 2. Dibenzylammoniumdibenzyldithiocarbaminat (0,075 g/100 ml CCl_4); 3. Dibenzyldithiocarbaminsäure (0,04 g/100 ml CCl_4); 4. Kaliumdibenzyldithiocarbaminat (0,01 g/100 ml Wasser). Aus beigefügten Beleganalysen ist ersichtlich, daß Ölen zugesetztes Kupfer (0,02—2 μg/ml) mit guter Genauigkeit wiedergefunden wird; der Zeitbedarf einer Bestimmung wird mit 2 Std angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 20 g des zu untersuchenden Öles oder Fettes werden in einen trockenen 200 ml-Quarzkolben gegeben und solange erhitzt, bis das Volumen etwa 1—2 ml beträgt. Zur erkalteten Probe gibt man dann 3—3,5 ml konz. Schwefelsäure sowie 2—3 ml Salpetersäure und erhitzt solange, bis unter gelegentlichem Zusatz weiterer kleinerer Mengen Salpetersäure die Lösung farblos ist. (Auch der Zusatz von ein paar Tropfen Perchlorsäure ist vorteilhaft.) Nach dem Erkalten erfolgt die Zugabe von 10 ml Wasser, dann wird nochmals bis zum Auftreten von Dämpfen erhitzt. Die verbleibende Flüssigkeit wird nun in einem 100 ml-Scheidetrichter mit Wasser auf 50 ml verdünnt und mit 1 ml Natriumsulfitlösung (5 g/100 ml H_2O) versetzt. Nach Zusatz von 10 ml einer der tetrachlorkohlenstoffhaltigen Reagenslösungen (oder 5 ml der wäßrigen Reagenslösung + 10 ml Tetrachlorkohlenstoff) wird 1 min geschüttelt. Die untere Schicht wird durch eine Watteschicht (eingeführt in das Ausflußrohr des Trichters) abfiltriert und dann die optische Dichte des Extraktes bei 435 mμ gemessen. Die vorliegende Kupfermenge wird an Hand einer mit $CuSO_4$-Lösung gewonnenen Eichkurve festgestellt. H. Schmidt, Wiesbaden

[1] Analyst (London) **79**, 547—550 (1954). Governm. Lab., London, W. C. 2.

[2] Vgl. R. I. Martens and R. E. Githens sr., Analyt. Chemistry **24**, 991 (1952); I. Stone, R. Ettinger and C. Gantz, Analyt. Chemistry **25**, 893 (1953); vgl. diese Z. **139**, 62 (1953); **144**, 286 (1955).

Die Charakteristiken von Tungölen (Holzölen) werden von R.L. Holmes, F.C. Pack, J. C. Minor und R. S. McKinney[1] an Hand von 70 Proben bestimmt, um auf Grund der Kenntnis der Veränderungen der Eläostearinsäurewerte und anderer Charakteristica (Refraktionsindex, optische Dispersion, Säurezahl, Erhitzungstest, Wasserstoff- und Jodzahl) Aussagen über die Ölqualität machen zu können. — Die Auswertung der Analysenzahlen zeigt, daß Holzöl ein sehr einheitliches Produkt darstellt. Werden die Refraktion, Dispersion und der Erhitzungstest zum Eläostearinsäuregehalt in Beziehung gesetzt, so ergeben sich Koeffizienten (0,69, 0,73, —0,62), von denen jeder zur Schätzung des Eläostearinsäuregehaltes dienen kann.

Th. Breyhan

Eine Farbreaktion der Komplexbildung von Eläostearinsäure mit Pikrinsäure und eine qualitative Probe auf Tungöl (Holzöl) beschreiben V. P. Goguadze und T. A. Pcheidze[2]. Eläostearinsäure und Pikrinsäure geben sowohl bei Zimmertemperatur im entsprechenden Lösungsmittel (Essigsäure, Äther, Aceton, Dichloräthan u. a.) als auch beim direkten Zusammenschmelzen beider Komponenten Pikrate von charakteristisch granatroter Farbe. Die Farbe geht sowohl bei Entzug des Lösungsmittels als auch beim Erkalten der Schmelze in Hellgelb über. Für die Farbreaktion werden 0,2 g Eläostearinsäure mit 2 ml gesättigter Pikrinsäure-Eisessiglösung im Reagensglas heftig geschüttelt, wobei nach ½ min bei Zimmertemperatur die granatrote Färbung eintritt. Verff. konnten mit dieser Farbreaktion Eläostearinsäure in Tungöl (bis 80% Eläostearinsäure) nachweisen; sie fanden weiter, daß die Färbung bei Sonnenblumen-, Soja- und Leinöl ausbleibt. Die granatroten Pikrate konnten als Komplexe identifiziert werden, aus denen sich Eläostearinsäure mit NH_3-Lösung isolieren läßt. Es wurden 3 Verbindungen aus Eläostearinsäure und Pikrinsäure mit folgenden Zusammensetzungen isoliert:

$$(C_{18}H_{30}O_2)_{10}[(NO_2)_3C_6H_2OH] = C_{186}H_{308}O_{27}N_3,$$
$$(C_{18}H_{30}O_2)_3[(NO_2)_3C_5H_2OH]_5 = C_{96}H_{105}O_{41}N_{15} \text{ und}$$
$$(C_{18}H_{30}O_2)_5[(NO_2)_3C_6H_2OH] = C_{96}H_{153}O_{17}N_3.$$

Martha Wildau

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden

Zur Ermittlung des Sauerstoffverbrauches bei Fermentreaktionen verwenden G. Schenk und G. Berg[3] die von F. Tödt[4] entwickelte Methode. Es wird die in einer Flüssigkeit gelöste Sauerstoffmenge durch den galvanischen Strom gemessen der zwischen einer Eisen- und einer Platinelektrode entsteht und der dem Sauerstoffgehalt proportional ist. Verff. bringen an der Apparatur zusätzlich eine Einspritzpumpe an, mit deren Hilfe die Fermentzugabe zu jedem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden kann. Alle Metallteile, die mit dem Ferment in Berührung kommen, sind in Glas eingeschmolzen oder mit Wachs überzogen. Es ist damit auch möglich, erst die nichtenzymatische Oxydation des Substrats vor der Fermentzugabe und anschließend im gleichen Versuch die enzymatische Oxydation zu messen.

G. Denk

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 417—418 (1954).
[2] Ž. anal. Chim. **9**, 308—313 (1954) [Russisch]. Wiss. chem.-pharm. Inst., Tbiliss.
[3] Naturwissenschaften **41**, 425 (1954). Freie Univ. Berlin.
[4] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 485 (1950).

Die Anwendung der Ultrarotanalyse zur Identifizierung der bei der Papierchromatographie von biologischem Material isolierten Stoffe empfehlen T. Y. Toribara und V. di Stefano[1]. Dazu müssen die kleinen Stoffmengen in eine für die Untersuchung geeignete Form gebracht werden. Die Verff. verwenden hierfür das von U. Schiedt[2, 3] beschriebene Kältetrocknungsverfahren. Bei diesem Verfahren wird die zu untersuchende Substanz in etwa 2 ml einer 1%igen wäßrigen Kaliumbromidlösung gelöst und in ein weites, evakuierbares Proberohr gefüllt (Abb. im Original). Dieses wird unter Umschwenken in einer Kohlensäure-Acetonmischung abgekühlt, so daß die Lösung in dünner Schicht auf der Innenwand des Proberohres gefriert. Man nimmt dann das Rohr aus dem Kühlbad und sublimiert das Wasser unter Hochvakuum in eine mit Kohlensäure-Aceton gekühlte Falle. Die Sublimation ist nach 7—9 Std beendet. Die Probe bleibt als trockenes, feinteiliges und lockeres Pulver zurück, welches in eine für die Ultrarotanalyse geeignete Form gepreßt wird. Auf diese Weise haben die Verff. das Spektrum einer unbekannten Substanz gemessen, die im Rahmen einer Arbeit über die Calcifikation tierischer Gewebe aus dem salzsauren Hydrolysat rachitischer Knorpelsubstanz mittels zweidimensionaler Papierchromatographie isoliert werden konnte. H. Specker

Zu p_H-Messungen im lebenden Gewebe verwenden L. Held und H. Maske[4] die Iridium-Wasserstoffelektrode nach T. v. Lanz und G. Malyoth[5]. Die durch einen Motor in mechanische Schwingung versetzte Goldhohlnadel wird in einer Iridiumtetrachloridlösung (3%ig) 1,5 Std galvanisch bei 15–20 mA mit Iridium überzogen. Dabei entsteht ein fester gleichmäßiger Überzug. Die Tiere werden mit 5%iger Evipanlösung intravenös narkotisiert und dann wird die Gold-Iridiumnadel langsam in das Gewebe gesenkt, bis der Ultra-Ionograph den ersten Ausschlag zeigt. Innerhalb von 2—4 min sind die Werte konstant. Bei der Pankreas wird die Kapsel abgezogen und die Messung im Gewebe, ohne daß eine Blutung erfolgt, durchgeführt. Bei der Leber muß die Kapsel durchstochen werden. Es ergibt sich, daß der p_H-Wert im Pankreas 7,98 $\pm$ 0,38 signifikant höher als in der Muskulatur mit 7,03 $\pm$ 0,38 ist. Verschlechterung von Kreislauf und Atmung hat ein Absinken der p_H-Werte in der Muskulatur zur Folge. Die Messungen in der Leber sind nicht so einheitlich. In einer Reihe wurde p_H 7,12 und in einer anderen Reihe p_H 7,81 gemessen. K. Hinsberg

Die Prüfung von Atmungssauerstoff in qualitativer und quantitativer Hinsicht beschreiben K. Kuntze und H. Duda[6] zwecks Aufnahme dieser Vorschriften in das DAB VII. Als Identitätsreaktionen geben Verff. die Entzündung eines glimmenden Holzspans und die Braunfärbung beim Mischen mit NO an. Zur Reinheitsprüfung des Sauerstoffs wird folgendes Verfahren empfohlen: 1. Kohlensäure: Man leitet 500 ml (N.B.) des zu untersuchenden Sauerstoffs innerhalb 7,5 min durch 100 ml Barytwasser (3 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 97 ml Wasser gelöst). Die Trübung darf nicht größer sein als die, welche von 0,2 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ml ausgekochtem Wasser mit 100 ml Barytwasser hervorgerufen wird. — 2. Säure- und Alkalifreiheit: mit Methylrotlösung. — 3. Freiheit von Halogenen: mit Silbernitrat-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1519—1521 (1954). Univ. Rochester, N.Y., und Marquette Univ. School of Medicine, Milwaukee 3, Wis. (USA).

[2] Applied Spectroscopy **7**, 75 (1953).

[3] Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952); **8b**, 66 (1953).

[4] Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **223**, 158—164 (1954). Univ. München.

[5] Pflügers Arch. **222**, 534 (1929).

[6] Pharmazie **9**, 660—663 (1954). Zentr.-Apoth. d. Univ.-Kliniken Rostock.

lösung. — 4. Freiheit von Ozon: mit Kaliumjodid-Stärkelösung. — Die *Gehaltsbestimmung* soll mindestens 98% ergeben, gemessen durch Absorption in alkalischer Pyrogallollösung. K. Brodersen

Eine Verbesserung der van Slykeschen Apparatur zur manometrischen Bestimmung der Blutgase beschreiben N. Zöllner und E. Zeilinger[1]. Die Verbesserung besteht darin, daß in der Extraktionskammer die 50 ml-Gaspipette herzförmig ist mit einem ovalen Querschnitt. Dadurch wird erreicht, daß beim Schütteln der Inhalt der Flüssigkeit besser durchgeschüttelt wird und die Extraktion bei nur 140 Hin- und Herbewegungen/min bereits nach 3 min vollständig ist. Bei der runden Kammer, wie sie ursprünglich von van Slyke angegeben worden ist, sind 300 Hin- und Herbewegungen je Minute und 3 min Schüttelzeit notwendig, um eine vollständige Extraktion zu erzielen, während bei schwächerer Schüttelbewegung die Extraktionszeit mindestens 5 min beträgt. K. Hinsberg

Über die Anwendung der Polarographie in der Biochemie zur Bestimmung von Metallen, Eiweiß und von Ketosteroiden hat J. de Wael[2] zusammenfassend berichtet. — Zur Bestimmung von Cu, Pb, Tl oder Zn in organischem Material wird Zerstören mit konz. Salpetersäure und Zutropfen von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd empfohlen, anschließendes Ausschütteln der Metalle bei p_H 8 mit Dithizon in Chloroform (gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniumcitrat). Nach Abdampfen des Chloroforms werden letzte Reste organischer Substanz mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd zerstört, der Rückstand wird in 10%iger Ammoniumcitratlösung mit 0,01% Gelatinegehalt aufgenommen und nach Entlüften mit Wasserstoff in üblicher Weise polarographiert. Da Cu und Tl das gleiche Halbstufenpotential aufweisen, wird eine spektroskopische Prüfung des Dithizonats auf Tl empfohlen.

Zur Eiweißbestimmung wird auf die Methode von R. Brdička[3], zur Ketosteroidbestimmung auf die Arbeiten von J. K. Wolfe, E. B. Hershberg und L. F. Fieser[4], J. Barnett, A. A. Henley und C. I. O. R. Morris[5] sowie C. I. O. R. Morris und P. C. Williams[6] eingegangen. K. Cruse

Bestimmung von Kalium. Da nach den Angaben der Literatur die Bestimmung nach dem Verfahren von B. Kramer und F. F. Tisdall[7] Schwierigkeiten bereitet, schlagen H. Chomse und I. Arend[8] vor, den Fehler dadurch zu verringern, daß von einer konstanten Flüssigkeitsmenge von genau 1 ml bei der Fällung des Kaliums ausgegangen wird. Zu diesem Zweck wird die Analysenlösung, die durch Enteiweißung gegebenenfalls stark verdünnt sein kann, in einem spitzen Zentrifugenglas mit einem doppelt durchbohrten Kork und zwei Glasröhren in ein Wasserbad von 60° C gehängt und mit der Wasserstrahlpumpe solange Luft über den Flüssigkeitsspiegel gesaugt, bis das Volumen von 1 ml erreicht. Dann erfolgt die Fällung mit dem Reagens nach Kramer und Tisdall; die gefundenen Mengen sind fast fehlerfrei. K. Hinsberg

[1] Naturwissenschaften **41**, 423 (1954). Med. Poliklinik, Univ. München.

[2] Chem. Weekbl. **1954**, 778—780 (Holländisch). Rijks Univ. Utrecht (Niederlande).

[3] Collect. czechoslov. chem. Commun **5**, 238 (1933); **8**, 366 (1936); Nature (London) **139**, 330, 1020 (1937); vgl. diese Z. **99**, 300 (1934).

[4] J. biol. Chemistry **136**, 653 (1940).

[5] Biochemic J. **40**, 445 (1946).

[6] Biochemic J. **54**, 470 (1953); vgl. diese Z. **145**, 383 (1955).

[7] J. biol. Chemistry **46**, 339 (1921); vgl. diese Z. **90**, 403, 417 (1932).

[8] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297**, 45—46 (1954). Humboldt-Univ., Berlin.

Zur Mikrobestimmung des Kupfers in Geweben geben C. CHATAGNON und P. CHATAGNON[1] eine Methode an, die besonders einfach erscheint, da es genügt, das Gewebe 15 min in Gegenwart von Salzsäure und Trichloressigsäure zu hydrolysieren, um das Kupfer quantitativ zu extrahieren. Sie nehmen z. B. eine Gewebsprobe von 0,3—1,5 g, wägen das Gewebe in einem Zentrifugenglas, setzen 2 ml 2 n Salzsäure in Portionen von 1 ml zu und emulgieren den Brei 1 min lang. Nach 20 min Absitzen setzt man unter Wiederaufrühren 2 ml 20%ige Trichloressigsäure zu, schüttelt heftig und läßt wieder 20 min in Ruhe. Danach wird ½ Std bei 3000 Touren zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit vollkommen abgegossen. Dann fügt man 0,4 ml gesättigte Natriumpyrophosphatlösung zu, weiter 1 ml verdünntes Ammoniak (2:1), um das p_H auf 9 zu bringen und füllt mit bidest. Wasser auf 6 ml auf. Man liest nun ein erstes Mal im Spektrophotometer bei 420 mμ ab und danach setzt man 0,4 ml einer 0,1%igen Diäthyldithiocarbaminatlösung zu. Man mischt von neuem, macht eine zweite Ablesung und kann aus einer Eichkurve den Kupfergehalt in μg/6 ml ablesen. Besonders untersucht wird Gehirngewebe. Die Methode ist aber auch anwendbar auf Blut und andere Organe. Bei Frauen finden die Autoren im Serum einen Kupfergehalt von 108—250 μg-%, bei der weißen Ratte schwankend von 150—270 μg-%. K. HINSBERG

Über Erfahrungen bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Blutserum mit Hilfe des Zeiss-Flammenphotometers, Modell III berichtet A. HILGERS[2]. Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich kurz in folgendem zusammenfassen: 1. Der von LUNDEGARDH festgestellte Einfluß von Acetylen- und Preßluftdruck auf die Emissionsintensität wird erneut bestätigt; die optimalen Betriebsbedingungen für das vom Verf. verwendete Gerät werden ermittelt und mitgeteilt. — 2. Die Durchlässigkeit von Kalium-, Natrium- und Calciumfilter für die neben dem zu bestimmenden Element noch anwesenden beiden anderen Elemente wird ermittelt (sogenannter Interferenzfaktor)[3]. — 3. Der Verf. weist darauf hin, daß nicht nur bei der Kaliumbestimmung mit Anregungsbeeinflussung seitens des im Serum anwesenden Natriums und Calciums, sondern auch bei der Calciumbestimmung mit einer Anregungsbeeinflussung seitens des Natriums und Kaliums zu rechnen ist, daß also Eichlösungen zur Aufnahme der Calciumeichkurve Natrium- und Kaliumsalze in geeigneter Konzentration enthalten müssen.
W. SCHUHKNECHT

Die Bestimmung des Magnesiums im Rinderblutserum untersuchen M. OKAMOTO und J. W. THOMAS[4] nach 3 Methoden: Mit *Titangelb* nach KUNKEL[5], indem 4 ml eiweißfreies Wolframatfiltrat, 1 Tropfen methylalkoholische Methylrotlösung und genügend 0,1 n Natronlauge, um den Indicator auf Gelb einzustellen, weiter 1 ml 0,1%ige Polyvinylalkohollösung, 1 ml 0,05%ige Titangelblösung und 2 ml 1,5 n Natronlauge gemischt und mit ionenfreiem Wasser aufgefüllt werden. Der ent-

[1] Bull Soc. Chim. biol. **36**, 911—920 (1954). Hôpital de Maison-Blanche, Neuilly-sur-Marne (S.-et-O.) (Frankreich).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **294**, 61—74 (1953). Silikose-Forsch.-Inst. d. Bergbau-Berufsgen. Bochum.

[3] Da der Ausdruck „Interferenz" etwas unbestimmt ist, möchte Referent erneut auf seinen Vorschlag hinweisen, die Empfindlichkeit der Kombination von Filter/Photozelle für die von anderen Elementen herrührende Strahlung als „Querempfindlichkeit", die Beeinflussung der Anregung durch ein neben dem gesuchten Element vorhandenes weiteres Element als „Anregungsbeeinflussung" zu bezeichnen.

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1072—1073 (1954). U.S. Dept. of Agricult., Washington.

[5] KUNKEL, H. O., P. B. PEARSON and B. S. SCHWEIGERT: J. Lab. clin. Med. **32**, 1027 (1947).

standene Farblack wird bei 540 mμ gemessen. Es ergibt sich in Zusatzversuchen, daß die Ausbeute im Mittel 103% ± 4,2% ist, während bei Fällung mit *8-Oxychinolin* eine Ausbeute zwischen 82 und 98,8% erzielt wird. Bei der Fällung als *Magnesiumammoniumphosphat* und colorimetrischer Bestimmung im Niederschlag erhält man nur quantitative Ausbeuten, wenn der Niederschlag über Nacht stehen bleibt. Bei vorhergehender Entfernung des Calciums ergibt die Titangelbmethode im Durchschnitt um 0,07 mg-% höhere Werte als bei direkter Bestimmung im Serum. Der Unterschied fällt für routinemäßige Bestimmungen nicht ins Gewicht. Die von der Ca-Fällung herrührenden Oxalat- und Ammonium-Ionen stören die Mg-Bestimmung mit Titangelb nicht. K. Hinsberg

Für die komplexometrische Calciumbestimmung im Serum mit Murexid (Ammoniumpurpurat) als Indicator empfiehlt F. W. Fales[1] die *spektrophotometrische Bestimmung des Endpunktes*, die viel zuverlässigere Resultate liefere als das visuelle Verfahren. Man photometriert nach jedem Zusatz der Komplexonlösung bei 620 mμ, bis die Durchlässigkeit sich nicht mehr ändert, trägt die Werte gegen die zugesetzten Mengen Maßflüssigkeit in ein Koordinatensystem ein und findet den Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier Graden. (Das Absorptionsmaximum der Purpurform des Indicators liegt bei etwa 585 mμ; bei 620 mμ wird aber die Störung durch die rote Form ausgeschaltet.) Bei der Makroausführung sind die Werte auf ± 0,07 mg Ca/100 ml genau, bei der Mikroausführung auf ± 0,15 mg/100 ml. Magnesium in den Mengen, die im Serum vorkommen, stört nicht. — *Mikroausführung.* Man mischt 10 ml Wasser, 0,2 ml 9 n Natronlauge und 2 Tropfen Murexidindicator und gibt je 1 ml der Mischung in drei Mikroküvetten. In zwei davon kommt noch je 0,1 ml Serum, die dritte dient als Blindwert. Man gibt nun aus Mikropipetten 0,1 ml-Portionen Komplexonlösung (0,18 g/Liter; 1 ml ∼ 0,02 mg Ca) zu und liest nach jedem Zusatz die Durchlässigkeit ab. — Bei der *Makroausführung* kommen je 9 ml Wasser, 1,0 ml Serum, 0,2 ml 9 n NaOH-Lösung und 2 Tropfen Indicator in jede Küvette. Die Zusätze an Maßlösung erfolgen in 1 ml-Portionen.

N. J. Poulie[2] empfiehlt eine ähnliche Art der Ca-Bestimmung mit Hilfe des Spektrophotometers. Er führt die Messungen bei 600 mμ durch, weil bei dieser Wellenlänge die Extinktion von freiem Murexid, das sich bei Überschreiten des Äquivalenzpunktes bildet, 5mal so groß ist wie die der äquivalenten Menge Calciummurexid. Man erhält daher im Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick in der Kurve. — *Ca-Bestimmung im Serum.* Man verdünnt 0,5 ml Serum mit 5 ml Wasser und versetzt mit 0,2 ml n Natronlauge und 0,5 ml Murexidlösung (15—20 mg in 100 ml Wasser; die Lösung ist im Eisschrank ungefähr eine Woche haltbar). Man beginnt *sofort* nach Murexidzusatz mit 0,001 m Komplexonlösung zu titrieren und mißt die Extinktion etwa 0,2 ml vor und 0,2 bis 0,3 ml nach dem Umschlagspunkt bei 600 mμ gegen Wasser. — Die Ca-Bestimmung kann auch in 0,1 bis 0,2 ml Serum ausgeführt werden, wenn man mit 0,0005 m Komplexonlösung titriert. — *Ca-Bestimmung in Urin.* Phosphat stört nicht, wenn der Urin so weit verdünnt wird, daß die Ca-Konzentration 0,4—0,8 mg-% beträgt und nicht mehr als die 20fache Phosphatmenge zugegen ist. Oxalat stört nicht, da es im Urin gegenüber Ca in nicht mehr als der 10fachen Menge zugegen ist. Eiweiß stört nicht. — Um die richtige Ca-Konzentration von 0,4—0,8% zu finden, verdünnt man 0,1, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0 und 4 ml Urin mit Wasser auf 10 ml, versetzt jede Verdünnung mit 0,4 ml n NaOH-Lösung 1 ml Murexidlösung und 2 ml 0,001 m Komplexonlösung. Für die Bestimmung nimmt man die letzte Verdünnung, die noch violett gefärbt ist. Man stellt diese

[1] J. biol. Chemistry **204**, 577—585 (1953). Univ. School of Medicine, Emery Univ., Georgia (USA).

[2] Chem. Weekbl. **1954**, 698—701 (Holländisch). Wilhelmina-Gasthuis, Amsterd.

Verdünnung in einem Meßkolben her, versetzt 10 ml davon mit 0,4 n NaOH-Lösung, 1 ml Murexidlösung und verfährt weiter wie bei der Bestimmung im Serum. Eine Blindbestimmung mit 10 ml Wasser statt 10 ml Probe ist durchzuführen. — Die Resultate stimmen mit den nach der Methode von E. P. Clark und J. B. Collip[1] erhaltenen Zahlen für Serum und für Urin sehr gut überein.

A. Kurtenacker

Die Calcium- und Magnesiumbestimmung in 5—20 µl Insektenhämolymphe gelingt, wie K. van Asperen und I. van Esch[2] mitteilen, *komplexometrisch* nach der Linderstrøm-Lang-Mikrotitrationstechnik. Pufferlösungen und Indicatoren sind die üblichen. K. Brodersen

Für die polarographische Bleibestimmung in Körperflüssigkeiten und Organen haben C. D. Proctor und Y. T. Oester[3] folgende Vorschrift angegeben: *Urin* (80 ml) wird zunächst mit 4 ml einer Lösung aus 2,5 g $CaCO_3$, 7 ml konz. Salzsäure, 2 g Diammoniumphosphat in 100 ml und außerdem mit etwa 1 ml konz. Ammoniak versetzt. Nach Umschütteln wird abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand im Glas getrocknet (15 min bei 110° C), anschließend bei 510° C in 45—60 min verascht. Die Asche wird mit 0,5 ml konz. Salzsäure abgeraucht und kalt mit 5 ml 20%iger Citronensäurelösung aufgenommen. Nach Zusatz von 1 Tropfen 0,1%iger Gelatinelösung und Behandeln mit Stickstoff (5 min) wird polarographiert. — *Blut* (20 ml) oder *Gewebe* (20 g) oder auch *Knochen* (5 g) werden (fein zerteilt) zunächst auf dem Wasserbad mit 8 ml konz. Salpetersäure abgedampft und dann in 3—4 Std bei 510° C verascht. Zur vollständigen Verbrennung von Kohleteilchen wird alles erforderlichenfalls wiederholt. Die Asche wird auf dem Wasserbad 2mal mit 10 ml konz. Salzsäure abgeraucht, man gibt in der Hitze 20 ml 20%ige Citronensäurelösung zu, bringt zum Sieden, dekantiert die heiße Lösung und füllt diesen aliquoten Teil wieder auf 20 ml auf. 5 ml hiervon werden polarographiert. Das Halbstufenpotential des Bleis liegt bei —0,59 V gegen die Quecksilberbodenanode. — Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit Parallelanalysen nach dem viel zeitraubenderen Dithizonverfahren überein. Bekannte Zusätze werden auf $\pm 10\%$ wiedergefunden. K. Cruse

Eine einfache Methode zur Bestimmung des anorganischen Blutjodes neben organisch gebundenem Jod wird von E. Klein[4] mitgeteilt. — Das Jodid wird direkt im Überstand des ausgefällten Serumeiweißsedimentes durch die Cer-Arsen-reaktion erfaßt. — *Methode.* 2 ml Serum + 10 ml Wasser + 1 ml 68%ige Trichloressigsäure werden gemischt und nach 10 min zentrifugiert. Das Zentrifugat wird in ein bei 20 ml graduiertes Röhrchen filtriert, das Sediment mit 8 ml Wasser + 0,8 ml Trichloressigsäure nachgewaschen und mit Wasser auf Volumen gebracht. Das Sediment dient zur Hormonjodbestimmung nach E. Klein[5]. 2mal je 5 ml des Zentrifugates werden in Reagensgläser gebracht, zu dem einen Ansatz werden 0,1 ml Wasser, zu dem anderen 0,1 ml einer 1:400 verdünnten Jodid-Standardlösung (entsprechend 0,025 µg Jod), dann zu jeder Lösung 0,4 ml Arsenigsäure-reagens gegeben (3,71 g As_2O_3 in 50 ml 1 n Natronlauge lösen, 200 ml Wasser zusetzen, mit 70%iger Schwefelsäure neutralisieren, dann 54 ml im Überschuß

[1] J. biol. Chemistry **63**, 461 (1925).

[2] Nature (London) **174**, 927 (1954). Nat. Council Agricult. Res. T. N. O., Utrecht (Holland).

[3] J. Forensic Med. **1**, 301—313 (1954). Loyola Univ., Chicago, Ill. (USA).

[4] Biochem. Z. **326**, 9—13 (1954). Krankenhaus Stuttgart-Bad Cannstatt.

[5] Klein, E.: Biochem. Z. **322**, 388 (1952); Röntgen- u. Laborat. Prax. **6**, 120 (1953); vgl. diese Z. **142**, 396 (1954).

zusetzen und mit Wasser auf 500 ml auffüllen). Die Ansätze werden im Wasserbad bei 37° C mit 0,5 ml Cer(IV)-sulfatgemisch versetzt und gut geschüttelt (12 g Cer(IV)-sulfat werden in 500 ml 3,5 n Schwefelsäure gelöst). Nach 10 min werden die Röhrchen der Reihe nach entnommen und bei 2 cm Schichtdicke colorimetriert. Die Extinktionen werden mit denen einer Eichkurve verglichen. Aus den Meßergebnissen der zusammengehörenden Ansätze wird auf den wahren Wert zurückextrapoliert. NaCl wirkt in den in Frage kommenden Konzentrationen nicht störend, Sulfat-Ionen hemmen die Katalyse. Das BEER-LAMBERTsche Gesetz gilt im Bereich von 0—10 μg-% Jod. TH. BREYHAN

Ein Verfahren zur radiochemischen Bestimmung von ^{60}Co in biologischem Material beschreiben R. BALLENTINE und D. D. BURFORD[1]. — *Arbeitsvorschrift.* Die ^{60}Co-haltige Gewebeprobe ($\sim$ 100 mg Trockengewicht) wird in einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 1 mg inaktivem Kobalt als $CoCl_2$ und 30 ml konz. Salpetersäure sowie 2—4 ml Perchlorsäure (1:1) versetzt und gekocht, bis die reine Kobaltfarbe erscheint. Bei Braunfärbung wird der Prozeß nach neuem Säurezusatz wiederholt. Der veraschte Rückstand wird mit 50—60 ml Wasser vorsichtig zum Sieden erhitzt, sodann macht man mit 9 m NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein eben alkalisch und bringt mit weiteren 5—6 Tr. der Lauge auf p_H 13. Nach Zufügung von 75 mg Natriumperborat-Tetrahydrat und gutem Durchschütteln erhitzt man abermals zum Sieden, fügt weitere 25 mg Perborat zu, kocht 30 sec. läßt abkühlen und spült mit einer 0,01%igen Aerosol OT-lösung (Fisher Scientific Co.), zum Schluß mit Wasser in ein 100 ml-Zentrifugenglas. Dann zentrifugiert man 15 Minuten. Die überstehende Lösung wird durch ein Glasfilterstäbchen abgezogen und der Niederschlag mit 10 ml Aerosol OT aufgerührt, worauf man wieder 15 min zentrifugiert und die überstehende Lösung (ohne den Niederschlag aufzuwirbeln) durch das gleiche Filterstäbchen absaugt. Unter Belassung des Filterstäbchens im Zentrifugenglas löst man den Niederschlag mit 2 ml konz. Salpetersäure, hängt das Zentrifugenglas in kochendes Wasser ein, läßt darin abkühlen und gibt während dieser Zeit 1 ml 6 n Salzsäure zu. Hierauf wäscht man das Filterstäbchen aus und spült das Innere des Röhrchens mit 10 ml Aerosol OT-lösung nach. Man verdampft nun bei 95—100° C im Trockenschrank zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, verdampft wieder und wiederholt dies bis zur völligen Vertreibung der Säure. Der Rückstand wird in 5 ml gesättigter KBF_4-Lösung (durch Neutralisieren von 0,5 m Borfluorwasserstoffsäure mit 5 m KOH-Lösung bis p_H 3,1 und darauffolgendes Filtrieren hergestellt) unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird in das Elektrolysegefäß gegossen; das Zentrifugierrohr wird mit weiteren 5 ml der KBF_4-Lösung in kleinen Portionen nachgespült. Das Elektrolysiergefäß (Abb. 1) hat man vorbereitet, indem man auf die Innenseite der Hülse aus rostfreiem Stahl eine ganz dünne, glatte und zusammenhängende Kupferschicht aufelektrolysierte

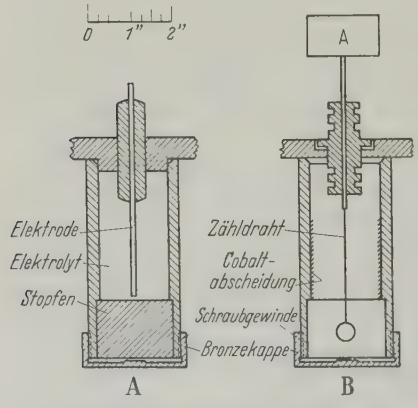

Abb. 1. Elektrolysiergefäß zur ^{60}Co-Bestimmung.
A. Zusammengesetzt für die Abscheidung.
B. Zusammengesetzt für die Zählung

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1031—1035 (1954). Johns Hopkins Univ., Baltimore.

(30 sec lang mit 1 A). Als Elektrolyt dient dabei $Cu(BF_4)_2$-Lösung. Nach dem Verkupfern wird gut gespült und getrocknet. Die Kobaltelektrolyse wird bei 3,5 V mit 40—80 mA (8,1—4,2 mA/cm²) ausgeführt. Nach 1,5 Std Elektrolyse gibt man 1 ml 1,5 n Natronlauge zu, elektrolysiert weitere 1,5 Std, nimmt die Stahlhülse heraus, wäscht mit Alkohol, setzt dann in die Zählvorrichtung ein und zählt. F. Weigel

Zur Mikrobestimmung von Methanol in biologischen Flüssigkeiten verwenden M. Feldstein und N. C. Klendshoj[1] das Diffusionsverfahren in der Conway-Zelle an Stelle der Destillation. Anschließend wird das Methanol zu Formaldehyd oxydiert, der mittels Chromotropsäure colorimetrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* Man pipettiert 2,2 ml 10%ige Schwefelsäure in den inneren Raum des Conway-Gefäßes. In den äußeren gibt man z. B. 0,5 ml *Blut* oder *Harn* und 1,0 ml gesättigte, wäßrige Kaliumcarbonatlösung, verschließt sofort und schwenkt sorgfältig um, damit sich die Flüssigkeiten im äußeren Teil vermischen. Hierauf läßt man die Zelle 2 Std bei Raumtemperatur stehen. In zwei 25 ml-Reagensgläser (19 × 150 mm) pipettiert man je 1,0 ml der Schwefelsäurelösung, fügt einem Reagensglasinhalt 1 Tropfen 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu, läßt 5 min unter gelegentlichem Vermischen stehen und entfärbt dann durch tropfenweisen Zusatz von gesättigter Kaliumhydrogensulfitlösung. Der Inhalt des zweiten Reagensglases dient zur Feststellung etwa schon vorhandenen Formaldehyds. Eine Blindprobe mit 1,0 ml dest. Wasser befindet sich in einem dritten Reagensglas. Alle Lösungen versetzt man mit 0,2 ml frisch bereiteter, 0,5%iger wäßriger Chromotropsäurelösung, stellt die Reagensgläser in das Eisbad, fügt 4,0 ml konz. Schwefelsäure zu, vermischt und erwärmt 15 min lang im kochenden Wasserbad. Nach dem Auskühlen verdünnt man jede Lösung im 10 ml-Meßkolben zur Marke und mißt die Absorption mit einem Spektrophotometer bei 580 mμ gegen die Blindlösung. Die Eichkurve gewinnt man mit Hilfe von Lösungen bekannten Methanolgehalts in 10%iger Schwefelsäure. Das Beer-Lambertsche Gesetz gilt im Konzentrationsbereich von 0,004—0,08 mg, entsprechend 1,8—35 mg-% in 0,5 ml biologischer Flüssigkeit. Falls die Konzentration größer als 35 mg-% ist, so verdünnt man die zu untersuchende Flüssigkeit und verwendet danach 0,5 ml. Bei geringeren Konzentrationen wählt man größere Mengen Untersuchungsmaterial, muß aber dann eine besondere Eichkurve oder einen anderen Korrektionsfaktor benutzen. Waren kleine Mengen Formaldehyd zugegen, zieht man den Absorptionswert der nicht oxydierten Probe von dem der oxydierten ab. Größere Formaldehydmengen verhindern die Bestimmung. Von angewendetem Methanol werden nach der Diffusion 80—85%, im Mittel 82,5% wiedergefunden. Um auf den wahren Methanolgehalt zu kommen, kann man die gefundenen Werte mit dem Faktor 1,21 multiplizieren. Auf diese Weise werden 97–103% des Blut, Harn und Rückenmarksflüssigkeit zugesetzten Methanols, auch in Gegenwart der 100fachen Äthanolmenge (entsprechend dem angegebenen Konzentrationsbereich), wiedergefunden. H. Freytag

Die Bestimmung von Alkohol in biologischen Flüssigkeiten nach M. Bodanski und S. Levine[2] haben Ch. D. Proctor und Y. T. Oester[3] modifiziert durch Ersatz der ursprünglich verwendeten Endpunktsanzeige mittels Indicator durch eine polarographische Bestimmung des Dichromatüberschusses bei der Eisen(II)-sulfattitration. — *Arbeitsvorschrift.* 0,2 ml der Probe, die bis zu 500 mg Alkohol in 100 ml enthalten darf, werden entsprechend der Vorschrift von Bodansky-Levine 30 min bei 100° C über einem Gemisch aus 10 ml Kaliumdichromatlösung (0,4258 g im l)

[1] Analyt. Chemistry **26**, 932—933 (1954). Univ. u. Gen. Hospit., Buffalo N. Y.
[2] Amer. J. clin. Pathol. (Techn. Suppl.) **3/4**, 103 (1940).
[3] J. Forensic Med. **1**, 240—242 (1954). Loyola Univ., Chicago, Ill. (USA).

und 10 ml konz. Schwefelsäure gehalten. Man läßt abkühlen, entnimmt 1 ml der Lösung, fügt ihn unter Kühlen zu 4 ml 50%iger Natronlauge, durchmischt gut und setzt 1 ml Gelatinelösung (1 g in 500 ml) hinzu. Nach dem Verdünnen auf 10 ml wird 5 min mit Stickstoff behandelt und polarographiert. Die Stufe bei —0,85 V gegen die Quecksilber-Bodenanode wird gemessen. Wird auch gegen eine Blindprobe gemessen, dann ist diese Analyse deutlich zuverlässiger als die übliche Titration. Bei Beleganalysen wurde zwischen 80 und 450 mg Alkohol in 100 ml polarographisch ein Fehler zwischen +2,8 und —0,3 gegenüber +17,5 und +1,8% nach Bodansky und Levine festgestellt. K. Cruse

Zur Bestimmung von Alkohol in Blut, Serum oder Urin beschreibt E. Vidic[1] ein einfaches Verfahren, bei dem die Dichromat-Schwefelsäure-Lösung der Widmark-Methode durch eine Vanadinsäure-Schwefelsäure-Lösung ersetzt und die Farbintensität des erhaltenen blauen Vanadin(IV)-sulfats gemessen wird. Wenn die Messung bei 650 –700 mμ durchgeführt wird, ist die Extinktion unabhängig von der Menge der vorgelegten Vanadinschwefelsäure, aber proportional dem Alkoholgehalt der Probe bis zu einem Extinktionswert von rund 0,400. Flüchtige reduzierende Stoffe stören bei der Vanadinreaktion nicht. Die Bestimmungen sind auf etwa 1—2% genau. — *Herstellung der Vanadinschwefelsäure.* Man löst 3,5 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ in 6 ml Wasser unter Erwärmen und fügt nach dem Abkühlen 100 ml konz. Schwefelsäure zunächst tropfenweise, dann rascher zu der Lösung. — *Bestimmung.* Um die Verdampfung der Probeflüssigkeit zu beschleunigen und damit die Versuchsdauer abzukürzen, versieht man die Einsätze der Widmark-Kölbchen mit Röllchen aus Filtrierpapier (3×4 cm, Sch. & Sch. Nr. 520b). Die Kölbchen selbst werden mit je 3±0,1 ml Vanadinschwefelsäure beschickt. Man verteilt 0,5 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit auf den Papierröllchen und verschließt die Kölbchen sofort mit gut dichtendem Schliffstopfen. Blut wird zunächst mit genau 20 Vol-% 10%iger Natriumcitratlösung verdünnt. Von diesem Citratblut verwendet man 0,6 ml für die Bestimmung. Die Kölbchen werden in einen auf 85°±0,5° oder 90°±0,5° C eingestellten Schrank gebracht und darin genau 150 min belassen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 20 ml Wasser und mißt Schichtdicken von etwa 2 cm bei 650—700 mμ gegen eine aus 3 ml Vanadinschwefelsäure und 20 ml Wasser hergestellte Blindlösung. Bei Verwendung des Lange-Colorimeters mit Rotlichtfilter RG 2 ergibt sich der Alkoholgehalt in Promille, wenn man die abgelesenen Extinktionswerte (E) durch die Schichtdicke (d *cm*) dividiert und E/d mit den folgenden Faktoren multipliziert: Blut, Reaktionstemp. 85° C, Faktor 22,80; 90° C, 20,16; Serum, 85° C, 23,43; 90° C, 20,71; Harn (Dichte D), 85° C, $24{,}13/D$; 90° C, $21{,}33/D$. — Bei Alkoholgehalten über 2,5‰ nimmt man eine entsprechend größere Vorlage an Vanadinschwefelsäure oder verdünnt die zu untersuchende Flüssigkeit zunächst mit dem gleichen Volumen Citratlösung bzw. Wasser. — Statt die Farbmessungen im Colorimeter durchzuführen, kann man visuell mit Farbstandardlösungen vergleichen und dabei noch auf 0,1‰ genaue Schätzwerte erhalten. Doris Heiligmann

Zur Identifizierung der hochmolekularen Alkohole des menschlichen Haarfetts benutzen R. A. Brown, W. S. Young und N. Nicolaides[2] ein Consolidated 21-103A-Massenspektrometer. Als Vorarbeit wurden von den normalen und ungesättigten Alkoholen von C_{10} bis C_{34}, einem C_{24}-iso-Alkohol mit einer endständigen Isopropylgruppe und zwei Alkoholen C_{23} und C_{25} der anti-iso-Reihe (mit endstän-

[1] Arzneimittel-Forsch. **4**, 411—418 (1954). Freie Univ. Berlin.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1653—1654 (1954). Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., und Univ. Chicago, Ill. (USA).

diger sek. Butylgruppe), die als Bestandteile von Wollfett ermittelt worden waren, Eichspektren aufgenommen. Das Haarfett für die eigentliche Analyse wurde auf zwei Arten gewonnen: entweder durch Extraktion gesammelter Haare oder durch Ätherwaschungen der Kopfhaut eines Studenten. Nach Abtrennung der Fettsäuren, Verseifung und Chromatographie der unverseifbaren Anteile wird das Benzoleluat des Chromatogramms der Harnstofftrennung[1] unterworfen. Dazu wird 1 g Fett mit 5,5 g Harnstoff und 7,5 ml 95%igem Äthanol gekocht, gekühlt, mit Petroläther versetzt und abfiltriert. Beim Eindampfen des Filtrats fällt eine zweite Kristallfraktion aus. Beide Fraktionen werden vereinigt, mehrfach mit Petroläther gewaschen, dann mit Wasser zersetzt und die Wachsalkohole durch Ätherextraktion wiedergewonnen. Zur Ermittlung der Ergebnisse sind umfangreiche Rechnungen erforderlich. Die Haarfette bestehen hauptsächlich aus ungesättigten und n-Alkoholen von C_{16} bis C_{27}. Aus den Peaks 69 und 70 wurde geschätzt, daß der maximale Anteil der anti-iso-Alkohole unter 10% liegt. Das Verfahren ist besonders zur Bestimmung der geradkettigen Alkohole und, nach ihrer Reduktion, auch der Fettsäuren geeignet, da diese besonders oft als komplexe Mischungen der Homologen vorliegen. Für eine Analyse sind 30 mg Substanz ausreichend. J. Rasch

Zur Kennzeichnung von Carbohydrasen (Maltase, Invertase und Dextrinase) auf Papierelektropherogrammen haben L. R. Wetter und J. J. Corrigal[2] in Anlehnung an D. Keilin und E. F. Hartree[3] Glucoseoxydase (Notatin) verwendet. Die bei Hydrolyse gebildete Glucose wird dann zu Gluconsäure oxydiert, die durch Besprühen mit Bromkresolpurpur sichtbar gemacht wird (Nachweisempfindlichkeitsgrenze: 5 μg Glucose). — *Arbeitsvorschrift.* Nach dem Gefriertrocknen werden vier Proben im Abstand von 2,5 cm auf Whatman-Papier 3 MM in Phosphatpufferlösung (p_H 6,9, Ionenstärke 0,1) nach der Methode von H. G. Kunkel und A. Tiselius[4] elektrolysiert. Dann wird das Papier in die entsprechenden 4 Streifen geschnitten, die wie folgt behandelt werden. Ein Streifen wird zur Kennzeichnung der Proteinfraktionen direkt mit Bromphenolblau gefärbt. Ein weiterer wird noch feucht mit einer Mischung aus gleichen Teilen 2%iger Maltoselösung und 0,5%iger Notatinlösung besprüht, der dritte mit einem entsprechenden Gemisch (Saccharose statt Maltose) und der vierte entsprechend mit dem Dextringemisch. Die Streifen werden dann zwischen 2 Glasplatten 30 min bei 30° C gehalten, dann getrocknet (110° C) und mit 0,06%iger Lösung von Bromkresolpurpur in 96%igem Alkohol besprüht. Die Zonen der Maltase-, Invertase- bzw. Dextrinase-Aktivität sind als gelbe Flecken auf blaugrauem Grund sichtbar. Die enzymatische Aktivität von 50 μg Rohmaterial ist auf diese Weise noch sicher feststellbar.
K. Cruse

Zur Mikrobestimmung des Äthers in Geweben und Organen wägen M. Mazur u. Mitarb.[5] 0,1—0,2 g Gewebe ab, welches in das Näpfchen des Widmark-Kölbchens eingebracht wird. Der Äther diffundiert in 2 Std bei 60° C in schwefelsaure Dichromatlösung über, nach welcher Zeit der Überschuß an Dichromat jodometrisch

---

[1] Rudloff, E. V.: Chem. and Ind. **1951**, 338; W. J. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, A. W. Weitkamp and R. F. Marschner: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **42**, 1300 (1950).

[2] Nature (London) **174**, 695 (1954). Nat. Res. Council, Saskatoon, Saskatchewan.

[3] Biochemic. J. **42**, 230 (1948).

[4] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951).

[5] M. Kapczyńska, M. Mazur and K. Ryglewicz: Bull. Soc. Amis Sci. Lettres Poznań, Ser. C, **1954**, H. 4, 45—50; M. Mazur, ibid. 51—56. Acad. de Médicine. Poznań (Polen).

zurücktitriert wird. Die Berechnung des Äthergehaltes erfolgt mit Hilfe eines empirisch festgestellten Koeffizienten. Der Fehler der Bestimmung beträgt ±3 bis 5%. Es wird an Hand einiger Beispiele gezeigt, daß bei Äthernarkose von Kaninchen am meisten Äther im Blut, unter den Organen der höchste Gehalt im Gehirn, dann in der Leber und in der Niere gefunden wird. Die Verteilung innerhalb der Objekte ist ziemlich gleichmäßig. K. Hinsberg

Amine. Bei der *Mikroionophorese* in 0,25 n Essigsäure mit 4 mA/8 cm stellte F. Hagihara[1] bei *Aminen* die folgenden relativen Wanderweiten fest (Anfärbung mit Ninhydrin):

Amin	nach 30 min in cm	nach 60 min in cm
Ammoniak	—	18,5
Monoäthylamin	13,5	24,0
Dimethylamin	11,0	22,0
Trimethylamin	—	19,0
Äthylamin	10,5	20,8
Isopropylamin	9,7	19,2
Isoamylamin	9,5	19,0
ω-Phenyläthylamin	7,0	14,2
Cadaverin	10,0	20,5
Piperidin	8,3	16,0

In *Urinproben* konnte nach dieser Methode hauptsächlich *Methylamin* und *Dimethylamin* neben *Pyridin* festgestellt werden. Andere Amine sind nur in äußerst geringer Menge enthalten. — Unter den gleichen Bedingungen wandern *Kreatin*, *Kreatinin*, *Glucothiamin* und *Glucothiamidin* in 60 min 9,5, 17,0, 9,2 und 17,0 cm, d. h. es können nach dieser Methode auch Harnproben analysiert werden, die pathologisch sind und Substanzen wie Kreatin und Kreatinin oder andere enthalten, die eine positive Jaffe-Reaktion geben. — Verf. hat diese Methode auch zur *Analyse von Harn* auf Substanzen herangezogen, die eine positive Pauly-Diazoreaktion geben: *Histamin*, *Histidin*, *Tyramin*, *Tyrosin*, *Guanin und p-Oxybenzoesäure*. Die Wanderweiten betrugen in der gleichen Reihenfolge (in 60 min) 19,0, 13,0, 13,0, 4,5, 8,5 und 1,5 cm. Die Befunde können bei der Diagnose von Schwangerschaften, bei perniciöser Anämie, Bunti-Krankheit oder Leukämie nützlich verwendet werden. K. Cruse

Zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Aceton insbesondere in Blut und Harn eignet sich nach H. Böhme und O. Winkler[2] die Farbreaktion des 2,4-Dinitrophenylhydrazons in alkalischem Medium. Acetongehalte von 0,5 bis 10 mg-% (10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) können so erfaßt werden. Man mißt die Extinktion bei 550 mμ gegen eine Blindprobe. Die Verff. finden ebenso wie bei dem Acetaldehyddinitrophenylhydrazon[3] auch bei der Acetonverbindung zwei Absorptionsmaxima bei etwa 430 mμ und 540 mμ, während G. R. Lappin und L. C. Clark[4] nur über ein Maximum bei 476 mμ berichten. Ferner finden die Verfasser eine geringere Farbbeständigkeit. Die bei 550 mμ gemessene Extinktion folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz. — *Bestimmung von Aceton in Harn.* Aus 25 ml Harn,

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 486—487, 488—489, 490—492 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.), Univ. Kyoto (Japan).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 274—279 (1954). Univ. Marburg (Lahn).

[3] Böhme, H., u. O. Winkler: diese Z. **142**, 1 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 541 (1951); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951/52).

der zuvor mit 20 ml Wasser und 5 ml 25%iger Schwefelsäure versetzt wurde, destilliert man das Aceton in einen 10 ml-Meßkolben, der 1 ml Wasser enthält. Der Destilliervorstoß (enges Glasrohr, Skizze im Original) muß in das Wasser tauchen. Man destilliert, bis der Kolben zur Marke gefüllt ist. 1 ml des Destillats versetzt man mit 1 ml salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (50 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 30 ml carbonylfreiem Methanol suspendiert, mit 0,2 ml 38%iger Salzsäure versetzt und mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt). Man setzt die Probe ½ Std lang in ein Wasserbad von 20° C, gibt dann 5 ml methanolische Kalilauge (10 g KOH in carbonylfreiem Methanol zu 100 ml gelöst) hinzu und mißt nach 5—10 min die Extinktion bei 550 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. — *Berechnung.* 1,72 · E/d = mg-% Aceton (*d* = Schichtdicke). — *Zur Bestimmung von Acetonkörpern in Blut* hämolysiert man 5 ml Oxalatblut mit 30 ml Wasser, enteiweißt mit 5 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und 5 ml 0,667 n Schwefelsäure und zentrifugiert nach 15 min. Zu 25 ml vom klaren Filtrat gibt man 10 ml Dichromat-Schwefelsäure und 15 ml Wasser, destilliert und verfährt weiter wie oben. — *Berechnung.* 17,7 · E/d = mg-% Aceton. H. Specker

Für die Bestimmung der organischen Säuren im Urin geben R. Nordmann, O. Gauchery, J.-P. du Ruisseau, Y. Thomas und J. Nordmann[1] ein papierchromatographisches Verfahren an. Störende Substanzen werden zunächst auf einer Anionenaustauschersäule (0,8 cm Durchmesser, 10 cm Höhe) entfernt. Sie wird mit Dowex 2 von 0,17—0,25 mm Teilchengröße beschickt und mit 100 ml m Natriumformiat und 500 ml Wasser in die Formiatform übergeführt. Man gibt 5 ml Harn auf die Säule, läßt 50 ml Wasser (1 ml/min) nachlaufen, entfernt das Filtrat und eluiert dann mit 6 n Ameisensäure. Die organischen Säuren mit Ausnahme eines Teiles der Aconitsäure, ferner die Sulfate und Phosphate (aber nicht die Chloride), sind in den ersten 50 ml enthalten. Nach jedem Gebrauch wird die Säule durch 5 ml 3 m Formiatlösung, 100 ml Wasser und 50 ml Ameisensäure regeneriert. Das Eluat, welches einer im Harn ausgeschiedenen Menge von 2,00 mg Kreatinin entspricht, wird bei 100° C eingedampft, der Rückstand wird in soviel Wasser gelöst, daß 100 μl 2 mg Kreatinin entsprechen. Diese 100 μl werden auf Whatman-Papier Nr. 1 (40×40 cm) bei 24° C zweidimensional aufsteigend chromatographiert. Die Lösungsmittel sind: A) Äthanol — Ammoniak (20° Bé) — Wasser (80:5:15),; B) Propanol — Eucalyptol — Ameisensäure (50:50:20) mit etwas Wasser, um Trübungen zu entfernen. Die Säureflecken werden mit Bromkresolgrün sichtbar gemacht. Es gelang, die R_f-Werte von 78 verschiedenen Säuren zu bestimmen (Beschreibung an anderer Stelle). Unter den Flecken, die im Harn-Chromatogramm erscheinen, sind 4 unbekannte Säuren, von denen die eine mit diazotiertem Nitranilin wie p-Oxybenzoesäure reagiert. Im übrigen werden nachgewiesen: *Aconit-*, *α-Ketoglutar-*, *Citronen-*, *Glutar-*, *Glykol-*, *Hippur-*, *β-Oxybutter-*, *Milch-*, *Äpfel-*, *Bernstein- und Weinsäure.* Milch- und *β*-Oxybuttersäure lassen sich nicht genau voneinander trennen. K. Hinsberg

Eine enzymatische Mikromethode zur Bestimmung von Acetat in biologischen Medien entwickelte R. W. von Korff[2]. Die Methode beruht darauf, daß das in Herzmuskelmitochondrien vorhandene, acetataktivierende Enzym in Gegenwart anderer Fermente ausschließlich Acetat und Propionat in die entsprechende Acyl-Coenzym A (-CoA)-Verbindung überführt, während unter gleichen Umständen Formiat, Butyrat, Acetoacetat und Fluoracetat nicht reagieren. Da andererseits

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 2459—2461 (1954).

[2] J. biol. Chemistry **210**, 539—544 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

Propyl-CoA in diesem System nicht befähigt ist, mit Oxalacetat unter Bildung von Citrat zu reagieren, ist die Reaktion spezifisch für Acetat, wenn durch vorhergehende Destillation des Analysenmaterials Brenztraubensäure und Na-Ionen, die störend wirken, ausgeschaltet werden. Das durch Einwirkung von Acetyl-CoA auf Oxalacetat entstandene Citrat wird durch Messung seiner optischen Dichte bei 340 mμ ermittelt, indem diese mit der aus Lösungen bekannten Acetatgehaltes entstandenen Reaktionsprodukte verglichen werden. Die Erfassungsgrenze für Acetat beträgt 3 μg. Das Original enthält ausführliche experimentelle Angaben. K. Söllner

Über die Charakterisierung von Guanidinderivaten biologischen Ursprungs durch Elektrophorese und Chromatographie auf Papier berichten S. Lissitzky, I. Garcia und J. Roche[1]. Die Arbeitsweise ist ähnlich der von J. Blass, M. Macheboeuf und P. Rebeyrotte[2], die bei Aminen eine Elektrophorese an die Stelle der Chromatographie in zweiter Dimension setzen, da dies weniger Zeit erfordert. — Zunächst wird in üblicher Weise so lange auf 30×30 cm-Papierbogen (Arches 302) bei 15° C mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (73:10:17) oder mit Pyridin-Isopentanol-Eisessig-Wasser (80:40:10:40) chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront 20 cm gewandert ist (6 Std). Nach dem Trocknen an warmer, bewegter Luft wird senkrecht zur Chromatographierrichtung nach Anfeuchten mit Veronalpufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,1) nach der Methode von W. Grassmann, K. Hannig und D. Knedel[3] elektrolysiert (300 V, 0,4 mA/cm, 2 Std bei 10° C). Kennzeichnung der Flecken erfolgt nach dem Trocknen mit Ninhydrinlösung (α-Aminosäure und Agmatin), Diacetyl-α-Naphthol (Guanidin und Derivate) und Sakaguchi-Reagens (monosubstituierte Guanidine). Citrullin kann mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ebenfalls gekennzeichnet werden. In der Reihenfolge zunehmender Wanderungsweiten im elektrischen Feld werden getrennt und charakterisiert: *Citrullin, Glykocyamin, Kreatin, γ-Guanidobuttersäure, Arginin, Arcain, Dimethylguanidin, Agmatin, Methylguanidin, Guanidin und Octopin.* K. Cruse

Die Isolierung von Propionylcholin aus Rindermilz gelang J. E. Gardiner und V. P. Whittacker[4] mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie an einer Säule aus dem Carbonsäureharz Amberlite XE-97, das mit n Salzsäure oder n Natronlauge aktiviert und dann mit Phosphat- oder Acetatpuffer von p_H 4,3—4,5 ins Gleichgewicht gesetzt wurde. Durch NaH_2PO_4-Lösung wird zuerst Acetylcholin, dann Propionycholin eluiert. Die Identifizierung erfolgt mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie. Das gesamte Verfahren ist in der Originalarbeit ausführlich beschrieben. H. Freytag

Zur Feststellung der Pseudocholinesteraseaktivität im menschlichen Blutserum sind nach C. L. Harders und J. M. van Mulken[5] drei verschiedene chemische Methoden möglich. — 1. Man bestimmt *gasvolumetrisch* die Menge Kohlensäure, die bei der Einwirkung von Cholinesterase auf Acetylcholin aus Hydrogencarbonat freigemacht wird. — 2. *Colorimetrisch* arbeitet man durch Bestimmung eines der Spaltprodukte des Substrates nach genau bekannter Einwirkungsdauer. — 3. Die *acidimetrische Bestimmung* führt man durch die Einwirkung in einer Lösung von bekannter Pufferkapazität durch. Die zur Verschiebung des p_H-Wertes notwendige Zeit ist ein Maß für die Aktivität. — Zu beachten ist dabei die weite Streuung, die bei normalen Personen 20% beträgt. H. Kurtenacker

[1] Experientia (Basel) **10**, 379—381 (1954). Collège de France, Paris, und Faculté de Médecine et Pharm., Algier.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. **35**, 953 (1953).

[3] Dtsch. med. Wschr. **76**, 333 (1951).

[4] Biochemic. J. **58**, 24—29 (1954). Univ. Cincinnati, Ohio (USA).

[5] Pharmaceut. Weekbl. **89**, 845—848 (1954) [Holländisch]. Gem.-Apoth., Haag.

Die quantitative Mikrobestimmung von Phenylbrenztraubensäure (PS) im Harn kann nach W. KEUP[1] chromatographisch durchgeführt werden. An Reagentien werden gebraucht: I. Eisessig-Wasser-Mischung 1:1, mit 0,01 ml 2 n $FeCl_3$-Lösung auf 10 Liter Lösungsmittel; II. 0,2 n $FeCl_3$-Lösung; III. Eisenchloridreagens: 0,1 ml 2 n $FeCl_3$-Lösung werden zu 10 ml Glykokollpuffer nach SÖRENSEN von p_H 1,7 gegeben und gemischt. Das Reagens ist im Kühlschrank aufzubewahren und vor Gebrauch der p_H-Wert zu kontrollieren. — Auf 30 cm hohen Stücken von Sch. & Sch. Papier Nr. 2043b werden 3 cm vom Unterrand entfernt mit der Blutzuckerpipette je 0,1 ml der zu prüfenden Harne und einer PS-Kontrollösung mit dem Fön nach bekanntem Verfahren aufgetragen. Das Papier wird zu einem Zylinder gerollt und 3 Std mit Lösung I in einer Stickstoffatmosphäre aufsteigend chromatographiert. Auf dem nach Markieren der Lösungsmittelfront mit Heißluft getrockneten Papier wird über jedem Startpunkt je ein Feld von 3,5 cm Breite und 8 cm Höhe so eingezeichnet, daß der Oberrand 1,5 cm unter der Frontlinie steht. Die sorgfältig ausgeschnittenen Felder werden zerschnitten, in einem Reagensglas mit 3 ml Äthanol übergossen und das mit einem Gummistopfen verschlossene Röhrchen 5 min lang intensiv geschüttelt. Nach Abpipettieren von 2 ml Extrakt setzt man erneut 2 ml Äthanol zu, schüttelt usw. und wiederholt die Extraktion noch ein drittes Mal. Von den 6 ml Gesamtauszug werden nach Absitzen der Cellulosefasern 4 ml entnommen, mit 1 ml Reagens III versetzt und nach genau 1 min im Spektrophotometer bei 600 mμ bzw. im Stufenphotometer mit Filter S 61 und Schichtdicke 1 cm colorimetriert. Als Leerwert dient eine Mischung von 4 ml Äthanol und 1 ml Reagens III. Der Gehalt an PS wird mittels einer Eichkurve bestimmt, die mit Normalharn ermittelt wurde, dem man steigende Mengen PS zugesetzt hat. Etwa anwesende p-Oxyphenylbrenztraubensäure wird in dem Chromatogramm abgetrennt und kann gesondert bestimmt werden. K. SÖLLNER

Eine UV-spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Barbituraten in Blut und Urin wurde von N. E. W. MCCALLUM[2] ausgearbeitet. Der Verf. stützt sich dabei auf ein von WALKE, FISHER und MCHUGH[3] angegebenes Verfahren, bei dem die Barbiturate aus einem Chloroformextrakt der Körperflüssigkeit in verdünnte Natronlauge übergeführt und durch Messung der Extinktionsdifferenz bei 240 mμ zwischen p_H 10,0 und 2,0 bestimmt werden. Durch Verwendung von Ammoniaklösung an Stelle von Natronlauge konnte dieses Verfahren insofern vereinfacht werden, als infolge der sehr kleinen Leerwerte bei der Untersuchung von Blut nur eine Extinktionsmessung im alkalischen Bereich erforderlich ist. Außerdem braucht der p_H-Wert nicht genau kontrolliert zu werden. — *Arbeitsweise.* 1. *Blut.* 2 ml Serum oder Plasma werden im Scheidetrichter mit 1 ml 0,25 n Natronlauge versetzt und 3 min mit 15 ml Chloroform geschüttelt. Nach dem Ablassen der Chloroformschicht, die verworfen wird, versetzt man die wäßrige Phase mit 1,5 ml 0,5 n Salzsäure und schüttelt 3 min mit 20 ml Chloroform aus. Man läßt den Chloroformextrakt durch ein kleines Wattefilter in einen zweiten Scheidetrichter ab und wiederholt diese Extraktion mit weiteren 10 ml Chloroform. Dann schüttelt man die vereinigten Chloroformextrakte zur Entfernung störender Verunreinigungen 2 min mit 7 ml 0,1 n Schwefelsäure und filtriert die organische Phase durch Watte in einen dritten Scheidetrichter, wo sie 3 min mit 10 ml 0,5 n Ammoniaklösung geschüttelt wird. Man zentrifugiert die wäßrige Schicht 2 min bei 2000 U/min und mißt die Extinktion dieser Lösung im Bereich von 225—290 mμ gegen einen Leerwert, für den 2 ml Wasser wie beschrieben behandelt werden. — 2. *Urin.* 0,2—2 ml

[1] Biochem. Z. **326**, 14—17 (1954). Univ. Zürich.

[2] J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 733—739 (1954). Univ. Melbourne (Austral.).

[3] Amer. J. clin. Pathol. **18**, 451 (1948).

Urin (je nach der Barbituratkonzentration) werden wie Blut untersucht, mit dem Unterschied, daß zur Extraktion des Chloroforms 20 ml 0,5 n Ammoniaklösung verwendet werden. Man füllt die Küvetten mit 3,5 ml des ammoniakalischen Extrakts und mißt die Extinktion. Dann titriert man 7 ml Extrakt mit 8 n Schwefelsäure, um festzustellen, welches Volumen für die Herabsetzung des p_H-Wertes auf 2,0 erforderlich ist. Man gibt die entsprechende Menge Schwefelsäure in die Küvette, rührt um und mißt die Extinktion bei p_H 2,0, wobei eine Volumenkorrektur nötig ist. Bei Phenobarbiton ist zu berücksichtigen, daß die Absorption der sauren Form bis zu 15% der alkalischen Form beträgt. H. Sperlich

Zur Proteinbestimmung im Blut verwendet C. Meyer[1] als Modifikation der Methode nach Looney und Walsh[2] folgende Technik: *Bestimmung des gesamten Proteingehaltes.* 5 ml einer 9- oder 8,5‰igen physiologischen Kochsalzlösung versetzt man mit 20 µl des Serums; man mischt und fügt 2 ml einer wäßrigen 6,25%igen Sulfosalicylsäurelösung zu, mischt, läßt 10 min stehen und mißt dann die Trübung im Elektrophotocolorimeter gegen Wasser, am besten mit einem grünen Filter, und bestimmt den Proteingehalt nach einer Eichkurve. — *Bestimmung des Globulingehaltes.* Zu 0,1 ml Serum gibt man 5,9 ml einer wäßrigen 21,85%igen Natriumsulfatlösung. Man mischt leicht und läßt 1 min ruhen, dann liest man im Photocolorimeter den Trübungswert gegen klares dest. Wasser als Leerwert ab. — Der *Albumingehalt* ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtproteingehalt und Globulingehalt. Der Verf. gibt noch eine genaue Anweisung zur Aufstellung der Eichkurven.
Irmgard Schweitzer

Zur Bestimmung des Albumingehaltes in Serum, Urin u. a. schlägt E. Dannenberg[3] die Anwendung der Biuretreaktion vor. In ein graduiertes Gläschen gibt man 5 ml einer 4%igen NaOH-Lösung, fügt 0,2 ml Serum und tropfenweise unter Schütteln 1 ml einer 17,3‰igen Kupfersulfatlösung zu. Hierauf füllt man mit 4%iger Natronlauge zur Marke auf. Nach kurzem Umschütteln läßt man die Probe 10 min stehen, zentrifugiert, dekantiert und photometriert (Wellenlänge nicht angegeben). Für die Aufstellung der Eichkurve kann man z. B. eine Mischung der üblichen Serumproben nehmen, die stets zwischen 6,8—7,2% Albumin enthalten. — Bei der *Albuminbestimmung im Urin* ist zunächst eine Fällung des Albumins mittels Sulfosalicylsäure oder Trichloressigsäure notwendig. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt, dann in 5 ml der 4%igen Natronlauge gelöst, worauf man wie beschrieben weiter verfährt. — Man kann auch zuerst den Albumingehalt aus der mit Sulfosalicylsäure erhaltenen Trübung und nach dem Zentrifugieren später die Albuminbestimmung mit der Biuretprobe durchführen.
Irmgard Schweitzer

Papierelektrophoretische Serumanalyse. Nach umfassenden vergleichenden Messungen von H. K. Oosterhuis[4] ist die *papierelektrophoretische Serumanalyse* der chemischen Analyse nach J. Gleiss und K. Hinsberg[5] überlegen, da sie bei einfacherer Durchführung zuverlässig ist, kleinere mittlere Abweichungen aufweist, ein billiges Verfahren darstellt, für Routineanalysen sehr geeignet ist und darüber hinaus vorzüglich differenzierte, für die klinische Beurteilung des Proteinspektrums einer Probe wertvolle Angaben liefert. Die Versuche sind im Tank nach Th. Wieland und E. Fischer[6] an frei gelagerten Streifen (2×29 cm, Macherey

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **19**, 146—150 (1954).
[2] J. biol. Chemistry **130**, 635 (1939).
[3] Clin. y Lab. **58**, 279—281 (1954). Santiago del Estero (Argentinien).
[4] J. Labor. clin. Med. **44**, 280—291 (1954). Freie Univ. Amsterdam (Holland).
[5] Z. ges. exp. Med. **116**, 599 (1951).
[6] Naturwissenschaften **35**, 29 (1948); vgl. diese Z. **135**, 63 (1952).

u. Nagel 619 F) mit Veronalnatriumpufferlösung (p_H 8,6) bei 240 V ausgeführt. Die Serumprobe von 0,012 ml wird strichförmig nach G. A. J. van Os[1] am vorteilhaftesten nicht genau zwischen den Kohleelektroden, sondern um 2 cm zur Kathode verschoben aufgebracht. Nach 5 Std wird das 9—10 cm lange Pherogramm bei Raumtemperatur, horizontal und frei gelagert, getrocknet, anschließend mit Amidoschwarz nach der Vorschrift von Grassmann und Hannig gefärbt (10 min) und im Soxhletapparat mit 1%iger Essigsäure mehrere Stunden extrahiert. Der mit α-Bromnaphthalin und Paraffin (1:6) transparent gemachte Streifen wird dann in einem „Streifencolorimeter", das genau beschrieben ist, ausgemessen. — Es hat sich herausgestellt, daß beste quantitative Ergebnisse erhalten werden, wenn der anschließend mit Äther behandelte Streifen nach F. Turba und A. J. Enenkel[2] weiter analysiert wird. Die mittlere Abweichung an 60 verschiedenen Proben betrug dann nur 2,7% gegenüber 4,1% bei der photometrischen und 5,2% bei der chemischen Methode.

Ein neuer Beitrag zur *Methodik der papierelektrophoretischen Serumanalyse* von W. Grassmann und K. Hannig[3] liegt vor. Die Arbeitsmethodik (Vorbereitung und Beschickung der Streifen, Trocknung und Anfärben, Auswerten), die grundsätzlichen Voraussetzungen zur Photometrie von Pherogrammen, die photometrische Messung in weißem und monochromatischem Licht werden ausführlich erörtert. Außerdem wird ein Vergleich verschiedener Auswertegeräte durchgeführt (Elphor H, Zusatzgerät zum Photometer Eppendorf, automatisches Gerät nach Edelmann und Eberle sowie Extinktionsschreiber von Zeiss). Der hohen Genauigkeit und dem geringen Substanzbedarf stehen als Nachteile die Adsorptionseinflüsse („Schwanzbildung"), die Heterogenität des Papiers sowie Strömungseffekte (elektroosmotische Strömung und Sogeffekte) entgegen. Sie sind für die Grenze der Zuverlässigkeit papierelektrophoretischer Analysen maßgebend. Im einzelnen muß auf die sehr umfangreiche Originalarbeit verwiesen werden.

J. Pieper und H. Molinski[4] haben *Differenzen bei der Papierelektrophorese* nach Grassmann und Hannig zum Anlaß genommen, den Einfluß der Arbeitsbedingungen auf die Methode eingehend zu untersuchen, und weisen insbesondere darauf hin, daß die Auftragslinie auf dem Papier stets beiderseits bis auf 2—3 mm an den Streifenrand reichen muß, daß ebenso die vorgeschriebene Temperatur von 80° C eingehalten werden soll, da dann eine geringere Fehlerbreite resultiert, daß ferner die Laufzeit des Versuches nicht unter 12 Std liegen, die Trocknung der Streifen nicht auf der Glasplatte erfolgen darf, daß nach dem Anfärben mit Amidoschwarz 10 B am besten mindestens 30 min mit Decker-Lösung (3—5% Phenol in 10%iger Essigsäure) entfärbt wird und daß die Streifen zweckmäßig mit Anisol transparent gemacht werden, so daß sie sich anschließend bequem trocknen lassen. — Ein kritischer Vergleich von Messungen an Seren von 65 Personen an 6 verschiedenen Ablesegeräten hat jedoch trotzdem keine Erklärung dafür erbringen lassen, daß stets zu niedrige Albumin- und zu hohe Globulinwerte festgestellt wurden gegenüber den Normalwerten und den Werten, wie sie an den gleichen Seren mit der Antweiler-Apparatur beobachtet werden.

Zur papierelektrophoretischen Analyse von Serum hat F. Segovia-García[5] in einer kritischen Untersuchung folgende optimalen Arbeitsbedingungen empfohlen:

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **9**, 11 (1952).
[2] Naturwissenschaften **37**, 93 (1950); vgl. diese Z. **142**, 292 (1954).
[3] Klin. Wschr. **1954**, 838—846. Max-Planck-Ges., Regensburg.
[4] Klin. Wschr. **1954**, 985—988. Univ. Münster.
[5] Laboratorio (Granada) **18**, 301—309 (1954) [Spanisch]. Fac. Med., Sevilla.

Der 7 × 29 cm große Papierstreifen (Whatman Nr. 1 oder Sch. & Sch. 602h) wird in Veronalpufferlösung (25 ml 0,1 n Veronalnatriumlösung mit 3,7 ml 0,1 n Salzsäure vermischt, p_H 8,6) getränkt und zwischen Filtrierpapier von anhaftender Flüssigkeit befreit. Der gestreckt aufgelegte Streifen wird mit Glasstäben gehalten, die freien Enden werden in üblicher Weise in die Pufferlösung getaucht. Dann wird zwischen Kohleelektroden, welche in die in ausreichender Menge bemessene Pufferlösung direkt eintauchen, 30 min vorelektrolysiert. Schließlich wird die Probe von 0,01—0,02 ml strichförmig und ohne Berühren des Streifens mit der Auftragspipette aufgebracht und etwa 8 Std mit 3,5 V/cm, entsprechend etwa 0,1 bis 0,15 mA/cm Papierbreite, elektrolysiert. Der unverzüglich danach bei 105° C 15 min getrocknete Streifen wird zunächst 5 min mit Bromphenolblaulösung in mit Quecksilberchlorid gesätt. Alkohol gefärbt, anschließend 5 min in frischer 1%iger Lösung von Quecksilberchlorid in Methanol, dann 5—10 min in 1%iger Quecksilberchloridlösung in Alkohol entfärbt, durch Überführen in reinen Methylalkohol während einiger Minuten von Quecksilberchlorid befreit, in Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die blau gefärbten Proteinbanden sind etwas lichtempfindlich, gelbe Flecken entstehen durch nicht ausgewaschenes Quecksilbersalz. Die Auswertung erfolgt photometrisch.

Aus der Erfahrung an über *800 papierelektrophoretischen Blutserumanalysen* (nach der Methode von Flynn und de Mayo und bei Färbung mit Azocarmin „Bayer") auf Sch. & Sch.-Papier 2043 B sowie Elution der einzelnen Fraktionen mit 0,02 n Natronlauge und photometrischer Auswertung hat M. J. Schulte[1] darauf hingewiesen, daß die Reproduzierbarkeit dieser Methode eng mit der Sorgfalt beim Aufbringen der Probe zusammenhängt, daß aber unter allen Umständen, d. h. unabhängig von dieser Sorgfalt, die Streuung der Globulinwerte stets größer ist als die der Albuminwerte, die zwischen 1 und 2% liegt. Die Globulinwerte streuen um so stärker (bis zu 10 und mehr Prozent), je kleiner ihr Gehalt ist. Die Bedeutung der Methode für klinische Belange wird instruktiv an Tabellen erläutert.

Die vorzügliche Reproduzierbarkeit der elektrophoretischen Eiweißbestimmung im menschlichen Blutserum bei der Papierelektrophorese nach F. V. Flynn und P. de Mayo[2] und bei Anfärben mit Azocarmin, anschließender Elution der Streifen und photoelektrischer Analyse kommt in einem Bericht zum Ausdruck, den M. J. Schulte[3] an Serumelektrophoresen in zwei Jahren gesammelt hat, wobei jede Probe 4—5fach analysiert wurde, so daß die Ergebnisse von der Verteilung im Pherogramm weitgehend unabhängig sind. Eine Korrektur der erhöhten Farbstoffaufnahme durch Albumin wurde nicht angebracht. Die Streuung der Ergebnisse lag für Albumin bei 1—2%, für α_1- und α_2-Globulin bei etwa 10%.

L. Heilmeyer, R. Clotten, I. Sano, A. Sturm jr. und A. Lipp[4] haben die *elektrophoretische Untersuchung der Reststickstofffraktion von Serum* und anderen Körperflüssigkeiten in Anlehnung an Versuche von H. Michl[5] und B. Kickhöfen und O. Westphal[6] bei hohen Spannungen vorgenommen und über die ersten Ergebnisse an solchen Hochspannungsspherogrammen berichtet. — 50 × 4 cm große Streifen (Whatman I) werden in Pyridin-Eisessig-Wasser (1:10:90) getränkt und, gut abgelöscht, in der in Abb. 1 angegebenen Kammer aufgehängt, die außen gekühlt

[1] Pharmac. Weekbl. **89**, 840—852 (1954) [Holländisch]. Gemeente-Ziekenhuis, Arnheim (Niederlande).

[2] Lancet (London) **261**, 235 (1951); vgl. diese Z. **140**, 292 (1953).

[3] Chem. Weekbl. **1954**, 704 [Holländisch].

[4] Klin. Wschr. **1954**, 831—837. Univ. Freiburg/Br.

[5] Mh. Chem. (Wien) **82**, 489 (1951); **83**, 737 (1952).

[6] Z. Naturforsch. **7B**, 655, 659 (1952).

werden kann. Als inertes Medium wird an Stelle von Toluol Hexan verwendet, das weniger Wasser aufnimmt und eine größere Wärmeleitfähigkeit besitzt. In 30 cm Entfernung von der Kathode wird die Probe (1 ml Serum oder 5 ml Harn entsprechend) strichförmig aufgetragen. Serum und Gewebsflüssigkeiten sind hierzu vorher erforderlichenfalls mit Methanol-Aceton (3:1) enteiweißt, nach 30 min (bei 5° C) abzentrifugiert und unter Kohlendioxyd auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Harnproben (100—200 ml) müssen zuvor dialysiert oder mit Amberlite entsalzt sein. Die Trockensubstanzen werden in wäßrigem Methanol aufgenommen. Bei 120 V/cm wird dann 30—90 min elektrolysiert. Danach wird der Streifen bei 100° C getrocknet und zur Identifizierung mit 0,2%iger Ninhydrinlösung in Aceton besprüht, sodann 5 min bei 90° C entwickelt. Harnstoff wird mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in salzsaurem Butanol, Harnsäure mit Silbernitratlösung, Kreatin und Kreatinin nach Vorbehandeln mit 0,01 n Schwefelsäure durch alkalische Pikrinsäurelösung gekennzeichnet. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit entsprechend vorbereiteten Streifen, die quantitative Bestimmung photometrisch nach dem Verfahren von W. Grassmann und K. Hannig[1] oder colorimetrisch bei 570 mμ nach Eluieren ausgeschnittener Zonen mit Äthanol-Wasser (1:1). Ungefärbte Parallelstreifen können auch direkt eluiert und zur verstärkten Auffächerung mit Isopropylalkohol-Eisessig-Wasser (14:3:3) eindimensional bzw. zweidimensional mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) und s-Collidin oder Phenol + NH_3 + KCN-Lösung nachchromatographiert werden. — Ein bei 60 V/cm 45 min entwickeltes Pherogramm läßt 35 ninhydrinpositive Fraktionen erkennen, von denen 32 etwa auf der kathodischen Seite liegen. Anodisch wandern stets nur 4—5 Fraktionen. Grundsätzlich sind auch im Hochspannungspherogramm 3 Gruppen (basische, neutrale und saure Bestandteile des Reststickstoffs) vertreten, von denen die neutralen Bestandteile zum großen Teil mit 120 V/cm besser getrennt werden als mit Niederspannung. Der Vorteil des geringen Zeitaufwands bei Hochspannung geht oft auf Kosten der Trennwirkung, doch läßt die Feststellung neuer Bestandteile in manchen Fällen den Vorteil einer Hochspannungselektrophorese deutlich hervortreten. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar.

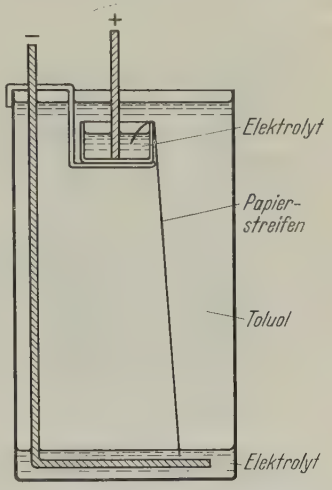

Abb. 1. Anordnung zur Hochspannungs-Papierelektrophorese nach Michl

V. Martínez-Llinares, M. Valle-López, M. del R. Castiñeira und D. T. Roldán[2] haben über *vergleichende Messungen an Blutseren* nach der klassischen Tiselius-Methode und nach Durrum mittels Papierelektrophorese in Veronalnatriumpufferlösung (p_H 9) berichtet und dabei festgestellt, daß der Albumingehalt papierelektrophoretisch durchweg zu hoch gefunden wird gegenüber der Tiselius-Methode. Bei den Globulingehalten sind die Unterschiede sogar noch größer, insbesondere bei pathologischen Seren, was aus der Tatsache erklärt wird, daß einerseits die Lichtbrechung, zum andern spezifisch adsorptive und elektrophoretische Eigenschaften der Fraktionen für das Analysenergebnis herangezogen werden.

[1] Naturwissenschaften **37**, 496 (1950).

[2] Rev. Asoc. bioquím. argent. **19**, 125—132 (1954).

Ausführlich wird eine vereinfachte, aus Kunststoff hergestellte *Elektrophoreseapparatur* für 4 × 27 cm große Papierstreifen beschrieben, bei der eine ungestörte Elektrophorese (1 mA während 7 Std) dadurch erzielt wird, daß die Elektroden in 1 n Kaliumchloridlösung tauchen, welche mittels Filtrierpapierbrücke mit der Pufferlösung leitend verbunden wird. Zur Auswertung der Pherogramme wird eine Vorrichtung verwendet und beschrieben, mittels derer die Transparenz des vor einer Lichtquelle vorbeigezogenen Streifens in einem beliebigen Photometer gemessen werden kann. Die Identifizierung erfolgt mit Hilfe einer besonderen Schablone.

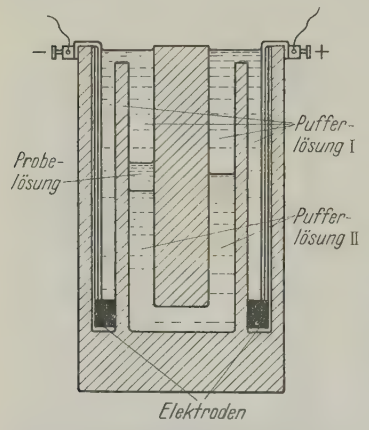

Abb. 2. Elektrophoresezelle nach Kolin

A. Kolin[1] hat gezeigt, daß nicht allein elektrophoretische Unterschiede von Ionen zur Trennung ausgenutzt werden können, sondern daß sich Ampholyte wie Proteine, Polypeptide und Aminosäuren in komplexen Gemischen trennen und auch anreichern lassen, wenn sie, zwischen Lösungen bestimmter p_H-Werte untergebracht, elektrolysiert werden, d. h. wenn ausgenutzt wird, daß die isoelektrischen Punkte für Ampholyte charakteristisch sind und sie daher je nach p_H der angrenzenden Lösung bei Anlegen eines elektrischen Feldes in diese hineinwandern oder nicht. In ersten Versuchen konnte z. B. gezeigt werden, daß sich auf diese Weise aus 1%iger Hämoglobinlösung bereits in 25 sec bei einem Stromfluß von nur 9 mA im 6 mm weitem Rohr deutliche Anreicherungen erkennen lassen und daß z. B. ein Gemisch aus *Hämoglobin und Cytochrom C* mit 8 mA in 2 min fast vollständig getrennt wird. Die Versuche wurden in der durch Abb. 2 wiedergegebenen Zelle ausgeführt. Die Lösungen werden mit Zucker oder Glycerin beschwert.

J. Hartung[2] hat über *papierelektrophoretische Untersuchungen von Rinderblutserum* berichtet. Da die für die Untersuchung von Menschenblutserum verwendeten Pufferlösungen eine nur unvollkommene Auffächerung erzielen lassen, wird die Probe (16—17 μl) auf Whatman-Papier Nr. 1 16 -17 Std mit 1,0 bis 1,5 mA elektrolysiert und als Puffer eine Lösung verwendet, die 1,769 g Borsäure, 3,893 g Kaliumdihydrogenphosphat, 5,266 g Diäthylbarbitursäure, 1,317 g Veronalnatrium und 6,008 g Citronensäure in 1000 ml Wasser enthält, und die mit 540 g 0,2 n Natronlauge auf p_H 7,2 eingestellt ist. Nach dieser Methode gelingt die Auftrennung von Rinderblutserum in 6 Fraktionen: Albumin, α_1- und α_2-, β_1- und β_2-, sowie γ-Globulin.

F. J. Keuning[3] berichtet über Versuche, die zur *Sicherstellung der quantitativen Analyse von Serumeiweißfraktionen* bei der Papierelektrophorese durch Farbstoffelution vorgenommen wurden. Als bestes Verfahren bei Färbung mit Bromphenolblau wird folgende Methode empfohlen: Zunächst wird der Streifen 10 min bei 110° C getrocknet, dann 30 min in Formalin-Alkohol-Eisessig (50 ml 40%ig + 400 ml 96%ig + 50 ml) fixiert, kurz mit 0,25%iger Essigsäure gespült und dann erst 60 min gefärbt mit einer Lösung, die aus 0,5 g Bromphenolblau, 10 g Sublimat, 20 ml Eis-

[1] J. Chem. Physics **22**, 1628—1629 (1954). Univ. Chicago, Ill. (USA).
[2] Dtsch. tierärztl. Wschr. **1954**, 300—301. Tierärztl. Hochsch. Hannover.
[3] Chem. Weekbl. **1954**, 702—704 [Holländisch]. Univ. Groningen (Niederlande).

essig und 1000 ml Wasser hergestellt ist. Anschließend wird wiederum mit 0,25%iger Essigsäure gewaschen (5—10 min in 3—5 Portionen) und, kurz bevor der Streifen trocken ist, mit Ammoniakdampf gebläut. Wird berücksichtigt, daß die Farbstoffaufnahme durch Albumin 1,6 mal größer ist als durch Globulin, so werden einwandfrei richtige Werte gefunden, wie Vergleiche an Gemischen aus Albumin und γ-Globulin im Verhältnis 9:1 bis 1:9 durch Papierelektrophorese und durch freie Elektrophorese nach TISELIUS bestätigen. Die Untersuchungen lassen darüber hinaus erkennen, daß die Ergebnisse weniger durch die Unterschiede in der Farbstoffaufnahme als durch die Bedingungen der Fixierung beeinflußt werden, da z. B. die Änderung des Alkoholgehalts bei der Fixierung durch Ersatz des 96%igen Alkohols durch 70- bzw. 50%igen Alkohol den Faktor 1,6 auf 1,0 bzw. 0,7 absinken läßt. — Auch bei der Färbung mit Azocarmin ist die verstärkte Farbstoffaufnahme bei Albumin nachgewiesen worden (Faktor 1,6).

W. G. DANGERFIELD und E. B. SMITH[1] weisen besonders darauf hin, daß *α- und β-Lipoide des menschlichen Serums* auf Pherogrammen mit Sudanschwarz in 55%igem Alkohol als zwei gefärbte Zonen erscheinen, von denen jede mehrere Komponenten enthält. Die Zonen werden eindeutiger, wenn neutrales Fett und Cholesterin aus den ungefärbten Bereichen mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Bei pathologischen Sera weisen die Zonen charakteristische Veränderungen auf. Cholesterin kann mit der LIEBERMANNschen Reaktion auf dem Papier gekennzeichnet werden. Die Färbung ist unbeständig, kann jedoch photographisch festgehalten werden.

W. P. MCKINLEY, W. A. MAW, W. F. OLIVER und R. H. COMMON[2] haben zur *Bestimmung von Proteinfraktionen auf Elektropherogrammen* die Biuretreaktion verwendet und folgende Vorschrift angegeben: Das nach F. V. FLYNN und P. DE MAYO[3], aber in horizontaler Lage in Veronalnatrium-Pufferlösung (p_H 8,6) mit 20% Methanol an Stelle von Wasser bei 6 –7° C mit 9 –10 mA auf Whatman 3 MM-Papier (20 × 40 cm) in 24 Std Laufzeit hergestellte Pherogramm ist zuverlässig reproduzierbar, wenn die Substanzprobe kurz vor dem Zusammenfließen der Pufferlösung an der vorgesehenen Stelle aufgetragen wird. Nach dem Trocknen wird mit Naphthalinschwarz gefärbt (40—45 min). Die Zonen werden ausgeschnitten und hängend mit 1%iger Salzlösung eluiert. Das auf 3 ml aufgefüllte Eluat wird mit 3 ml WEICHSELBAUMS Biuretreagens vermischt und genau 30 min auf 32 ± 0,5° C gehalten. Man kühlt schnell in Eiswasser ab, colorimetriert und vergleicht mit einer an der kathodischen Seite entnommenen Blindprobe des Papiers. Optische Dichte und Proteingehalt sind bis zu 0,7 mg Protein je Milliliter direkt proportional. Das Verfahren hat sich bei ausführlichen Untersuchungen von Vogel- und Hühnerserum gut bewährt.

Bei der Papierelektrophorese von kristallisiertem Pferde- oder Rinder-Metmyoglobin auf Whatman Nr. 3-Papier während 5 Std in 0,02 m Phosphatpufferlösung mit 2,2—3,5 mA (entsprechend 410—450 V) lassen sich nach P. JOLLÈS und J. DE REPENTIGNY[4] drei Fraktionen trennen. Nach Fixieren mit Sublimatlösung und Färben mit Bromphenolblau gekennzeichnete Pherogramme lassen neben einer unabhängig vom p_H-Wert am Auftragsort verharrenden Fraktion eine zweite, nur schwach gefärbte, stark in Richtung auf die Anode, und eine dritte, stark p_H-abhängige, kathodisch wandernde Fraktion erkennen. Diese besteht aus reinem

[1] Biochemic. J. **58** (Proc.), XIII (1954). St. Bartholomew's Hospital, London.

[2] Canad. J. Biochem. Physiol. **32**, 189—199 (1954). McGill Univ., Macdonald College, P.Q. (Canada).

[3] Lancet **261**, 235 (1951); vgl. diese Z. **140**, 292 (1953).

[4] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **15**, 161—162 (1954). Fac. Sci. Paris.

Metmyoglobin. — Es läßt sich vorzüglich auch mittels Amberlite XE 64 isolieren, wenn an einer Säule von 16 × 1,4 cm mit 0,2 m Phosphatpufferlösung von p_H 6,5 (Ionenstärke 0,35) eluiert wird. 20% bleiben adsorbiert. Das so gereinigte Metmyoglobin zeigt nach Denaturierung durch Dialyse bei anschließender Elektrophorese wiederum drei Fraktionen. K. Cruse

Fadenelektrophorese. Kleinste Eiweißmengen von 1 bis 0,01 μg lassen sich elektrophoretisch noch trennen, wenn die Elektrophorese nicht auf Papier, sondern nach H. G. Nöller[1] auf Kunstseidenfäden von 0,1 bis 0,2 mm Stärke ausgeführt wird und zum Nachweis der Trennung bzw. der Zonen auf dem Faden mit radioaktiv markierten Farbstoffen angefärbt bzw. direkt mit ^{131}J markiert und anschließend durch mehrstündiges Auflegen auf einen Röntgenfilm photographiert wird. — Es kann in üblicher Weise elektrolysiert werden, wenn nur die Fäden wegen ihrer geringen Capillarsaugkraft bis in die feuchte Kammer in Papier eingelegt sind und die Elektrolyse bei 10 V/cm entsprechend einem Stromfluß von wenigen μA 8—20 Std dauert. Die Probe von maximal 50 μg eiweißhaltiger Lösung wird auf einem Knoten im Faden aufgebracht. Die Direktmarkierung muß vor der Elektrophorese erfolgen, indem Markierungslösung (aus käuflichem Alkalijodid, $K^{131}J$, durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in saurem Medium bereitet) und Eiweißlösung zu gleichen Teilen mehrere Std in einer Capillare aufgesaugt sich selbst überlassen bleiben. — Zur quantitativen Auswertung wird der Faden unter einem durch einen Bleischlitz abgedeckten Geiger-Zählrohr vorbeigezogen. K. Cruse

Über eine papierelektrophoretische Trennung antigener Komponenten von Tuberculin berichten J. M. Rhodes und E. Sorkin[2]. Die Trennung gelingt sowohl nach der Methode von H. G. Kunkel und A. Tiselius[3] wie nach W. Grassmann und K. Hannig[4] in horizontaler Anordnung unter Verwenden von Phosphat- oder Veronalpufferlösung (p_H 8,3 bzw. 8,6) der Ionenstärke 0,1 bzw. 0,11 auf Munktellpapier 20/150 (dick) und bei 19 Std Elektrolyse mit 200 V entsprechend 14 bis 24 mA bei 4° C. Die Antigene werden in 2—10%iger Lösung (10—20 μl) aufgebracht. Die Identifizierung der Proteine erfolgt mit Bromphenolblau. Gegebenenfalls wird zur quantitativen Bestimmung mit 0,01 n Natronlauge eluiert und bei 595 mμ photometriert. Polysaccharide, die ziemlich langsam zur Anode wandern und daher von Proteinen getrennt werden können, werden nach Oxydation mit Perjodat (auf dem Papier) mit fuchsinschwefliger Säure identifiziert und nach Elution quantitativ mit Anthron bestimmt. Erhitzte Fraktionen lassen sich nicht deutlich trennen. Hochgereinigtes Protein zeigt starke Schwanzbildung ohne Auftrennung. K. Cruse

Die Faktoren, die das papierchromatographische Verhalten von Eiweißstoffen beeinflussen, wurden eingehend von K. Macek[5] untersucht. Besonders bedeutungsvoll für die Beweglichkeit der Eiweißstoffe ist die Entstehung des Konzentrationsgradienten. Damit hängt eng die Sättigung der Chromatographierkammeratmosphäre zusammen. Die Trennung der Eiweißstoffe unterliegt ähnlichen Einflüssen. H. Freytag

Die photometrische Mikrobestimmung von Plasmafibrinogen mit einer Thrombin-Ninhydrinreaktion wird ausführlich von A. Saifer und A. Newhouse[6] be-

[1] Klin. Wschr. **1954**, 988—989. Univ. Heidelberg.

[2] Experientia (Basel) **10**, 427 (1954). Statens Seruminst., Kopenhagen (Dänemark).

[3] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951); vgl. diese Z. **141**, 139 (1954).

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1954).

[5] Chem. Listy **48**, 1181—1188 (1954) [Tschechisch]. Inst. Pharm. Biochem., Prag.

[6] J. biol. Chemistry **208**, 159—179 (1954). Jewish Sanitarium, Hospit. Chronic Diseases, Brooklyn, N. Y. (USA).

schrieben. Außerdem wird eine Modifikation des gravimetrischen Verfahrens nach P. R. Morrison[1] angegeben. — *Reagentien.* Thrombin wird in 0,9%iger NaCl-Lösung aufgelöst, so daß 1 ml 100 IE entspricht. *Ninhydrinreagens.* Man löst 67 mg wasserfreies Zinn(II)chlorid in 50 ml 0,2 m Citratpuffer (p_H 5,0), gibt zu dieser Lösung 2 g umkristallisiertes Ninhydrin und dann 50 ml Methylcellosolve. Man schüttelt bis alles in Lösung ist. Wenn die Lösung trüb bleibt, kann sie durch Einsetzen in warmes Wasser geklärt werden. — *Für die gravimetrische Bestimmung* versetzt man 5 ml Citratplasma, 4 ml Phosphatpuffer (0,328 g Na_2HPO_4 + 1,385 g KH_2PO_4 in 500 ml) und 6 ml 0,9%ige Kochsalzlösung in einer Petri-Schale mit 0,75 ml der Thrombinlösung und läßt 1 Std bei Raumtemperatur stehen. Das Koagulum bringt man aus der Petri-Schale auf ein Stück faserfreies Gewebe, welches auf mehreren Schichten gut absorbierenden Papiers liegt. Man läßt die Flüssigkeit abfließen, wäscht die gebildete Membran 2mal mit Salzlösung, dann 2mal mit dest. Wasser und wenn die Waschungen beendet sind, bringt man das ganze in 3—4 ml Bloor-Reagens (3 Vol absolutes Äthanol + 1 Vol wasserfreier Äthyläther). Dort läßt man am besten über Nacht stehen, und entfernt am andern Tag die Lösung, trocknet bei 90—100° C und wägt bis auf 0,01 mg genau aus. — *Photometrische Bestimmung.* Ein haltbarer Fibrinogenstandard wird erhalten, wenn man 100 ml Citratplasma durch Zentrifugieren von allen Zellen befreit und davon je 5 ml in 15 verschiedene Petri-Schalen pipettiert. Man verfährt weiter wie oben bei der Makromethode beschrieben worden ist, aber anstatt in Bloors Reagens zu entwässern, löst man den Niederschlag in 200 ml NaOH-NaCl-Lösung (20 ml 0,1 n Natronlauge mit 0,9%iger NaCl-Lösung auf 100 ml verdünnt), bringt mit dieser Lösung auf 250 ml und bestimmt den Fibrinogengehalt wie oben beschrieben. — Zur photometrischen Mikrobestimmung von Plasmafibrinogen gibt man zu 0,25 oder 0,5 ml Plasma 0,5 ml Phosphatpuffer, ergänzt mit 0,9%iger NaCl-Lösung auf 2 ml, mischt mit 0,1 ml Thrombinlösung und läßt 1 Std stehen. Den Niederschlag bringt man wie oben beschrieben auf 1 Stück Gewebe, läßt die Flüssigkeit möglichst vollständig absaugen, wäscht mit NaCl-Lösung und Wasser und löst dann die dünne Schicht von Niederschlag in 1,5 ml NaOH-NaCl-Lösung unter Erwärmen im Wasserbad. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 0,5 ml Kochsalzlösung und 0,5 ml Ninhydrinreagens zu, erhitzt ½ Std im Wasserbad, füllt nach dem Abkühlen mit n Propanol-Wassergemisch (1:1) auf 10 ml auf und mißt die durch Zentrifugieren geklärte Lösung bei 570 mμ. Eine Untersuchung der Reaktion ergab, daß die Thrombinmenge, die Zeit der Gerinnung, die Menge und der p_H-Wert des Phosphatpuffers, sowie die Temperatur eine wesentliche Rolle auf den Ausfall der Farbe spielen können. Bei Einhaltung der oben gegebenen Bedingungen erhält man zwischen 5 und 14 mg Fibrin eine lineare Beziehung zwischen gefundener Fibrinmenge und Fibringehalt des Plasmas. Bei Untersuchung von 19 normalen Seren erhielt man mit der gravimetrischen Methode im Mittel 302 $\pm$ 20,6 mg-%, mit der photometrischen Methode 296 $\pm$ 20,4 mg-% Fibrinogen. Der mittlere Fehler beträgt $\pm$ 5%. Da von dem Fibrin immer eine kleine Menge von andersartigem Eiweiß mitgerissen wird, muß ein Korrekturfaktor eingeführt werden, d. h. die colorimetrisch gefundenen Werte werden mit 0,83 multipliziert und ergeben dann den wahren Fibrinogengehalt. Bei Zusatzversuchen werden gute Ausbeuten erhalten und die Untersuchung von verschiedenen pathologischen Seren ergaben Werte, die mit den in der Literatur bekannten in Einklang stehen. K. Hinsberg

Die papierchromatographische Blutzuckerbestimmung bei der Honigbiene wird von C. v. Czarnowski[2] verbessert. — Bei den bisherigen Methoden wird Glucose

[1] J. Amer. chem. Soc. **69**, 2723 (1947).

[2] Naturwissenschaften **41**, 577 (1954). Techn. Univ. Berlin.

angegeben und der übrige Anteil wird als Restreduktion bezeichnet. — Papierchromatographische Untersuchungen mit Butanol–Eisessig–Wasser (4:1:5) (Papier 2043 b M von Sch. & Sch., 72 Std Laufzeit absteigend) zeigen, daß es sich bei dem als Restreduktion bezeichneten Kohlenhydrat um *Fructose* handelt. Zur quantitativen Auswertung werden die Flecken nach dem Besprühen mit Anilinoxalat ausplanimetriert. — Bei Jungbienen und unbegatteten Königinnen ist der Fructosegehalt höher als bei älteren Stock- und Flugbienen und begatteten Königinnen. — Der Gesamtzuckergehalt im Bienenblut schwankt zwischen 1700 und 3700 mg-%.

TH. BREYHAN

Die quantitative colorimetrische Bestimmung von Chondroitinsulfat (CS) und Hyaluronsäure (HS) führt N. DI FERRANTE[1] unter Benützung von deren Fähigkeit, mit Eisen(III)-Ion unlösliche Verbindungen zu bilden, durch. Als Reagentien werden benötigt: I. 0,2 m Na-Acetat-Essigsäure mit 0,15 m NaCl als Pufferlösung mit p_H 6. II. Die Lösung von 0,648 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 1 g Mannit und 12 mg Ascorbinsäure in 100 ml Wasser. Das Reagens ist, bei nicht über 20° C im Dunkeln aufbewahrt, mindestens eine Woche haltbar. — *Ausführung.* Lösungen von 50—500 μg CS bzw. HS in je 1 ml Pufferlösung I werden in Zentrifugengläsern 10—15 min lang in ein Wasserbad von 37,5° C gebracht, mit je 2 ml Eisenlösung II versetzt, geschüttelt und weitere 10 min (bei CS) bzw. 20 min (bei HS) in dem Wasserbad belassen. Dann werden sie 10 min in Eiswasser gekühlt und 10 min lang mit 1400 U/min zentrifugiert. Nach Abgießen der überstehenden Lösung werden sie zur Entfernung der letzten Flüssigkeitsreste 30 min umgekehrt auf Filtrierpapier gestellt. Die dunkel gefärbten Fällungen werden nun durch Zusatz von 2 Tropfen Salpetersäure (D 1,42) gelöst und mit dest. Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Nach völligem Mischen werden 0,5 ml entnommen, in einer 10 ml-Küvette mit 1 ml Ammoniaklösung (D 0,90) und 2 ml 2 Vol-%iger Thioglykolsäurelösung versetzt und mit Wasser auf 10 ml ergänzt. Die Extinktion der nach ½stündigem Stehen im Dunkeln voll entwickelten kirschroten Färbung wird bei 540 mμ gemessen. Die Mikrobestimmung erfolgt sinngemäß unter Verwendung von 0,2 ml CS- bzw. HS-Lösung und besitzt eine Genauigkeit von $\pm$ 2 μg gegenüber $\pm$ 10 μg des Makroverfahrens. Das Mikroverfahren ist gut geeignet zur Ermittlung des Wirkungswertes von Hyaluronidase.

K. SÖLLNER

Zu der Ultramikrobestimmung von Glykogen in der Leber geben J. FONG, F. L. SCHAFFER und P. L. KIRK[2] Arbeitsvorschriften nach der Anthronmethode und der Zuckerbestimmungsmethode nach H. STERN und P. L. KIRK[3]. — *Ausführung.* Das Leberstückchen wird mit Trockeneis gefroren und auf einer Quarzwaage (Empfindlichkeit 44 μg/mm) gewogen. Danach wird es mit 35 μl 30%iger KOH-Lösung 30 min im Wasserbad erhitzt, mit 50 μl 1:1-Gemisch von 3 n Salzsäure + 3 n Schwefelsäure neutralisiert und das Glykogen zusammen mit Salzteilen durch Zusatz von 1,2—2 Vol 95%igem Äthanol niedergeschlagen. Nach intensivem Mischen wird kurz aufgekocht, zentrifugiert, der Niederschlag in 65%igem Alkohol gewaschen, wieder zentrifugiert und zum Schluß noch einmal mit 95%igem Alkohol gewaschen. Schließlich wird der Niederschlag in 400 μl Wasser gelöst und während mit einem magnetischen Rührer heftig gerührt wird, setzt man 1 ml Anthronreagens zu (0,15% in 96%iger Schwefelsäure). Unmittelbar nachher wird im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach 5 min wird abgekühlt, mit einer Mischung Wasser—Schwefelsäure (1:2,5) auf 3 ml aufgefüllt und bei 620 mμ colorimetriert. Für die *Bestimmung als reduzierender Zucker* wird der Glykogenniederschlag in 60 μl redest. Wasser und

[1] J. biol. Chemistry **209**, 579—583 (1954). Hosp. Rockefeller Inst. Med. Res., New York, N.Y. (USA).

[2] Arch. Biochem. Biophysics **45**, 319—326 (1953). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[3] J. biol. Chemistry **177**, 37 (1949); vgl. diese Z. **130**, 278 (1949/50).

75 μl 2 n Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhrchen 40 min im Autoklaven bei einem Druck von 13 lb/sq. in. erhitzt. Danach erfolgt die weitere Verarbeitung und Titration nach Stern und Kirk[1]. Die Auswertung erfolgt nach Standardkurven. Bei Mäuselebern ergaben sich zwischen beiden Methoden keine wesentlichen Unterschiede. Zusätze von 10,4 μg wurden aber mit der Reduktionsmethode besser wiedergefunden. Wird das Glykogen mit Trichloressigsäure extrahiert (5%ig in der Kälte), so erhält man immer eine geringere Ausbeute, die in bezug auf den Lebergehalt bis zu 7% betragen kann. Bei Verarbeitung von Rattenlebern nach der Reduktionsmethode muß, um eine Fällung von Preußischblau zu verhindern, eine Modifikation vorgenommen werden. Nach Ansicht der Autoren ist kein großer Unterschied in dem Glykogengehalt verschiedener Leberlappen. K. Hinsberg

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Gentisinsäure (GS) und Salicylsäure (SS) in Blutserum beschreibt R. Rudkowski[2]. GS reduziert in saurer Lösung Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ion, das die Bildung eines roten o-Phenanthrolin-Eisen(II)-farbstoffes bewirkt, dessen Extinktion gemessen wird. Andererseits bildet GS mit Folin-Ciocalteu-Reagens in saurer Lösung einen grünen Farbstoff, während SS unter gleichen Bedingungen nicht reagiert. In alkalischer Lösung jedoch entwickeln sowohl GS als SS mit dem gleichen Reagens einen blauen Farbkomplex. Durch Kombination beider Methoden sowie durch Messung des Serum-Fe-Blindwertes werden verschiedene Extinktionskoeffizienten erhalten, die durch Einsetzen in eine Gleichung die Berechnung des Gehaltes des Serums an GS und SS ermöglichen. Analysentechnik und mathematische Ableitung der Formel sind im Original beschrieben. K. Söllner

Aureomycin und Terramycin können nach R. J. Hickey und W. F. Phillips[3] papierchromatographisch und durch Gegenstromverteilung getrennt werden. Die *papierchromatographische Trennung* gelingt mit dem Lösungsmittel n-Butanol—Eisessig—Wasser (50:25:25) bei 48stündiger Laufzeit. Die Lokalisierung der Flecke erfolgt mikrobiologisch mit Kulturen von Sarcina lutea. R_f-*Werte*: Aureomycin 0,77, Terramycin 0,69, Antibioticum AJ-48 0,65. — Für die *Gegenstromverteilung* wurde das Lösungsmittelsystem 0,01 n Salzsäure—n-Butanol (1:1) benutzt. Jede der 100 Verteilungsröhren der Craig-Apparatur enthielt etwa 11 ml von jeder Phase. Die Mischung von je 0,1 g der Hydrochloride der Antibiotica wurde zu der wäßrigen Phase der ersten vier Röhren gegeben. Nach beendeter Verteilung wurde der Inhalt jeder Röhre mit 10 ml Petroläther geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurden die wäßrigen Phasen mikrobiologisch mit Bacillus megatherium geprüft. Unter diesen Bedingungen errechneten sich als Verteilungskoeffizienten für Aureomycin 1,11, für Terramycin 0,435. H. Sperlich

Die spektrophotometrische Bestimmung von Tetracyclin, Oxytetracyclin und Chlortetracyclin gründen R. Intonti und F. Cotta-Ramusino[4] auf die Absorptionsmessungen bei 268 mμ in 0,1 n Salzsäure, bei 380 mμ in 0,25 n Natronlauge und bei 440 mμ in 2 n Salzsäure. Unter diesen Bedingungen verhalten sich alle drei Antibiotica verschieden und gestatten die Aufstellung linearer Gleichungen. Die günstigsten Konzentrationen zur Bestimmung sind 5 bis 25 μg/ml. — *Ausführung.* Man löst 25—50 mg der Probe in Wasser und verdünnt auf 50 ml. Zur Messung bei 268 mμ entnimmt man 2 ml der Stammlösung, fügt im 100 ml-Meßkolben etwa 70 ml Wasser und 10 ml n Salzsäure hinzu und füllt zur Marke auf. 10 min nach

[1] J. biol. Chemistry **177**, (1949); vgl. diese Z. **130**, 278 (1949/50).

[2] Arzneimittel-Forsch. **4**, 453—455 (1954). Chem. Werke Dr. R. Reiss, Berlin W.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1640—1642 (1954). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

[4] Ann. Chimica **44**, 437—442 (1954). Inst. Superiore di Sanità, Rom.

Säurezugabe mißt man die Absorption in der 1 cm-Zelle gegen 1:10 verdünnte 1 n Salzsäure. Weitere 2 ml der Stammlösung versetzt man in einem anderen 100 ml-Meßkolben mit etwa 70 ml Wasser und 5 ml 5 n Natronlauge und verdünnt zur Marke. 6 min nach Zugabe der Lauge mißt man in 1 cm-Zelle gegen 1:20 verdünnte 5 n Lauge die Absorption. Zur Absorptionsmessung bei 440 mμ gibt man in zwei 50 ml-Meßkolben je 2 ml der Stammlösung, versetzt die eine mit 5 ml 5 n Salzsäure, die andere mit 5 ml Wasser. Man erwärmt beide Kolben 5 min auf dem Wasserbad, kühlt sie im fließenden Wasser ab, setzt der Blindprobe 5 ml 2 n Salzsäure zu und füllt beide Kolben zur Marke mit Wasser auf. In 1 cm-Zelle bestimmt man die Absorptionsdifferenz beider Lösungen. Die gelbe Färbung ist beständig. Zur Berechnung dienen die Gleichungen:

mg Tetracyclinhydrochlorid $= -54{,}80\ E_{268} + 67{,}70\ E_{380} + 63{,}32\ E_{440}$,

mg Chlortetracyclinhydrochlorid $= 65{,}40\ E_{268} - 78{,}47\ E_{380} + 13{,}85\ E_{440}$,

mg Oxytetracyclinbase $= 54{,}66\ E_{268} + 4{,}72\ E_{380} - 69{,}36\ E_{440}$.

Die Resultate zeigen Abweichungen bis etwa $\pm$ 4%. H. Freytag

Mit der Papierchromatographie von Chlortetracyclin beschäftigen sich M. Dohnal und J. Bialá[1]. Zur absteigenden Entwicklung des Chromatogramms erwies sich das System n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) am geeignetsten. Verwendet wurden die Papiere Whatman Nr. 1 oder 4. Unter den angegebenen Bedingungen ergab sich für Chlortetracyclin der R_f-Wert 0,56. Zum Sichtbarmachen dienten die Prüfung im filtrierten UV-Licht und hauptsächlich ein bioautographisches Verfahren. H. Freytag

Eine neue Methode zur direkten Bestimmung von Serumcholesterin wird von A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle[2] mitgeteilt. Die Autoren finden, daß Cholesterin in Eisessiglösung mit einer schwefelsauren Eisen(III)-chloridlösung eine rote Farbe gibt, die sich gut zur Colorimetrie eignet. Durch Aufnahme der Extinktionskurve von reinen Cholesterinlösungen bzw. von nicht enteiweißten Serumproben ergibt sich, daß bei 560 mμ das Eiweiß nicht stört. Allerdings ist die Methode nur zur Bestimmung von Gesamtcholesterin geeignet, wobei zwischen Cholesterin und Cholesterinestern kein Unterschied in der Farbentwicklung besteht. Man pipettiert 0,1 ml Serum in 3 ml Eisessig, fügt 2 ml Farbreagens (siehe unten) zu und mißt die Absorption, sobald sich die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt hat, bei 560 mμ. Das Beersche Gesetz ist erfüllt; bei einem Mischserum ergab sich bei 10 Bestimmungen eine maximale Abweichung von + 9 und — 11%. 100 mg-% zugesetztes Cholesterin wurde mit maximalen Fehlern von + 15 und — 1% wiedergefunden. Bei einem Vergleich mit anderen Methoden, die Chloroform- oder Alkohol-Acetonextrakte verwenden, wurden fast keine Unterschiede gefunden. — Farbreagens: 2 ml 10%ige Eisen(III)-chloridlösung in 100%igem Eisessig werden mit 200 ml konz. Schwefelsäure gemischt. K. Hinsberg

Die Fluorescenzreaktionen von Steroiden wurden von J. W. Goldzieher, J. M. Bodenchuk und Ph. Nolan[3] ausführlich untersucht. Die Verff. finden eine maximale Fluorescenzintensität bei Steroiden, wenn deren Lösungen in Schwefel-

[1] Chem. Listy **48**, 1261—1262 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Antibiotika, Roztoky b. Prag.

[2] J. Labor. clin. Med. **41**, 486—492 (1953). Wayne Univ. und The City of Detroit, Receiving Hospital (USA).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 853—856 (1954). Southwest Found. Res. & Educat., San Antonio, Tex. und Farrand Optical Co., New York (USA).

säure mit blauem Licht der Wellenlänge 436 mμ (Quecksilberlampe) bestrahlt werden. Die Intensität ist im allgemeinen um so größer, je mehr Hydroxylgruppen im Molekül anwesend sind. Die Steroide wurden in 0,2 ml redestilliertem absolutem Äthanol gelöst und bei 80° C mit 5 ml Phosphorsäure oder Ameisensäure oder 1 ml wäßriger Schwefelsäure (90 ml H_2SO_4 + 10 ml H_2O) behandelt. Die Schwefelsäureansätze wurden nach dem Erhitzen mit 4 ml 65%iger Schwefelsäure verdünnt. Die Endlösungen enthielten 25—250 μg Steroid/ml. Zur Messung wurde die bereits früher[1] beschriebene Apparatur, eine Hanovia SH-Quecksilberlampe in Verbindung mit einem Farrand-Elektronenvervielfacher-Photometer benutzt (Empfindlichkeit: 0,002 μA/Skalenteil). Die Standardchininlösung enthielt 10 μg/ml 0,1 n Schwefelsäure. Sie wurde bei den Vergleichsversuchen durch die Quecksilberlinien bei 365 mμ angeregt. Die Ergebnisse sind im Original in einer Übersicht zusammengestellt. Aus dieser ergibt sich, daß in geeigneten Fällen große Unterschiede in der Intensität und Lage der Fluorescenzbanden dieser Steroide vorhanden sind, welche es gestatten, Unterscheidungen zu treffen, wo vielfach colorimetrische Methoden dies nicht ermöglichen. Man kann z. B. so verwandte Substanzen wie Oestron und Oestradiol 17 β unterscheiden und jeweils die eine Verbindung in Gegenwart der andern bestimmen.

J. Eisenbrand

Für die Trennung und Identifizierung von Mischungen von C_{21}- und C_{19}-Steroiden durch Papierchromatographie sind nach der Mitteilung von L. R. Axelrod und M. Goldstein[2] Lösungssysteme mit Formamid und Propylenglykol usw. besonders geeignet, weil es gelingt, unter Mitverwendung verschiedener Reagentien die einzelnen Steroide durch Farbreaktion zu identifizieren. Das Filterpapier Whatman Nr. 1 wird vor dem Gebrauch erschöpfend mit 2 n Essigsäure, dann 3mal mit Methanol extrahiert und an der Luft getrocknet. Die Farbreagentien bestehen a) aus einem Gemisch 2:1 von 1%iger methylalkoholischer Lösung von m-Dinitrobenzol und wäßriger 15%iger Kalilauge, b) aus einer Lösung von 0,15 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ml Wasser und 22 ml konz. Salzsäure aufgefüllt auf 100 ml mit Wasser, c) mit Jod gesättigter Jodwasserstoffsäure (D 1,5), zum Gebrauch 10fach verdünnt, d) rauchender Schwefelsäure mit 15% freiem SO_3, e) einer 0,2%igen Lösung von Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) nach Burton und Mitarb.[3] und f) einer Lösung von 1 Vol $SbCl_5$ und 1 Vol Chloroform. Eine genaue Beschreibung der Methodik ist einer früheren Mitteilung zu entnehmen[4]. Es werden außerdem an den aus den Papierstreifen eluierten Steroiden die Absorptionskurven der mit konz. Schwefelsäure gebildeten Chromogene beschrieben. Als Lösungssysteme zur Chromatographie werden Decalin-Formamid, Cyclohexan-Formamid, Methylcyclohexan-Propylenglykol, Methylcyclohexan-Butandiol verwendet. Hiermit werden 14 verschiedene Chromatogramme schematisch dargestellt, aus denen hervorgeht, daß von den 25 untersuchten Steroiden sich ein Teil gruppenweise trennen läßt und daß es wieder gelingt, diese Gruppen mit anderen Lösungssystemen einzeln voneinander zu trennen. Durch Besprühen mit den Farbreagentien ist eine Identifizierung möglich. Bei absteigender Chromatographie werden einzelne Komponenten nicht adsorbiert und können von dem zu einer Spitze ausgezogenen Papierstreifen durch Abtropfen aufgefangen werden. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß die funktionellen Gruppen der Steroide nicht allein für die Wanderungsgeschwindigkeit

---

[1] Goldzieher, J. W., J. M. Bodenchuk and Ph. Nolan: J. biol. Chemistry **199**, 621 (1952).

[2] J. biol. Chemistry **205**, 173—184 (1953). Univ. Rochester, N.Y. (USA).

[3] Burton, R. B., A. Zaffaroni and E. H. Keutman: J. biol. Chemistry **188**, 763 (1951).

[4] Axelrod, L. R.: J. biol. Chemistry **201**, 59 (1953); vgl. diese Z. **144**, 460 (1955).

maßgebend sind. Die Benetzung der Papierstreifen mit rauchender Schwefelsäure auf einer Glasplatte gibt einen sehr empfindlichen aber nicht sehr spezifischen Nachweis. Die Chromogene mit konz. Schwefelsäure zeigen, daß epimere Verbindungen sehr ähnliche Spektra geben. Die Nachweisgrenze liegt für Pregnandiol etwa bei 5 μg, für Androstandion bei 50 μg. K. Hinsberg

Die papierchromatographische Trennung des Aldosterons von den übrigen Corticosteroiden gelingt nach H. Schmidt und Hj. Staudinger[1] schon nach einmaliger Chromatographie unter Benutzung eines inversen Systems[2]. Einige charakteristische Chromatogramme sind abgebildet. Auf verschiedene Möglichkeiten quantitativer Auswertung wird hingewiesen. Helga Schmidt, Mannheim

Zur Bestimmung von Chenodesoxycholsäure gibt B. Isaksson[3] eine Methode an, die auf einer Modifikation der Liebermann-Burchard-Reaktion beruht. Als Reagens dient ein Gemisch von Äthylacetat und Schwefelsäure (15:1). Die damit nach Zusatz von Essigsäureanhydrid entstehende Färbung wird bei 615 mμ gemessen. Die Reaktion ist spezifisch für Chenodesoxycholsäure neben anderen Gallensäuren. Die Reaktion konnte mit gutem Erfolg auf Extrakte von Gallensäuren angewandt werden. Die Extrakte wurden nach den üblichen Hydrolysevorschriften gewonnen. Das Original enthält neben einer genauen Vorschrift der Methode ausführliche Angaben über die Versuchsergebnisse. Helga Schmidt, Mannheim

Zur Papierchromatographie der Oestrogene teilt P. H. Jellinek[4] mit, daß nach der Methode von R. B. Burton, A. Zaffaroni und E. Keutman[5] nicht nur eine Chromatographie der Corticosteroide gelingt, sondern auch der Oestrogene. Die Entwicklung erfolgt mit 1%iger Eisen(III)-chloridlösung und 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, wobei an den entstehenden blauen Flecken weniger als 2 μg Oestrogen nachgewiesen werden können. Außerdem zeigt sich eine UV-Absorption bei 230 mμ und bei Dienoestrol eine blaue und bei Trienoestrol eine grüne Fluorescenz bei 3600 Å. Das Verhältnis der R_f-Werte wird kurz mitgeteilt. K. Hinsberg

Eine vereinfachte Methode für Routine-Bestimmungen von Pregnandiol und Pregnantriol im Urin wird von A. Bongiovanni, G. W. Clayton jr. und B. Lawrence[6] beschrieben. Die Bestimmung wird im Prinzip wie folgt durchgeführt: Aliquote Teile eines 24 Std-Harnes werden bei 37° C 24 Std mit Glucuronidase in Gegenwart von Acetatpuffer bei p_H 4,5 inkubiert. Der Urin wird darauf 3mal mit reinstem Benzol extrahiert, der Benzolextrakt mit NaOH und H_2O gewaschen. Nach Verdampfen des Benzols wird der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an einer Al_2O_3-Säule chromatographiert. Die Elution erfolgt fraktioniert mit 3 verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen: 1. Mit 100 ml 0,05%igem Äthanol in Benzol; 2. mit 150 ml 2%igem Äthanol in Benzol; 3. mit 100 ml 10%igem Äthanol in Benzol. Die erste Fraktion wird verworfen. Die zweite Fraktion enthält Pregnandiol und die dritte Fraktion Pregnantriol. Die quantitative Bestimmung erfolgt wie üblich mit konz. Schwefelsäure. — Die mit der Methode erzielten Ergebnisse werden ausführlich beschrieben und diskutiert. Helga Schmidt, Mannheim

---

[1] Angew. Chem. **66**, 711—712 (1954). Städt. Krankenhaus, Mannheim.
[2] Schmidt, H., u. Hj. Staudinger: Biochem. Z. **325**, 288 (1954).
[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **8**, 889—897 (1954). Univ. Gothenburg.
[4] Nature (London) **171**, 750—751 (1953). Middlesex Hosp., London W. 1.
[5] J. biol. Chemistry **188**, 763 (1951).
[6] Bull. Johns Hopkins Hosp. **94**, 180—186 (1954).

Über die Bestimmung von Corticoiden im Urin nach dem Verfahren von W. J. Reddy, D. Jenkins und G. H. Thorn[1] berichten D. A. V. M. Lampe-Hintzen, L. G. Huis in't Veld und C. M. E. Zeiss[2]. Nach Reddy u. Mitarb.[1] bringt man 20 ml eines 24 Std-Urins mit 50%iger Schwefelsäure auf p_H 1 und schüttelt dann 2mal mit je dem halben Volumen Butanol aus. Der Extrakt wird durch Behandlung mit 0,2 Vol 0,1 n Natronlauge und 0,2 Vol 0,01 n Schwefelsäure gereinigt. In 1 ml Butanolextrakt wird durch Zufügen von 4 ml einer Lösung von 65 mg Phenylhydrazin in 100 ml 60%iger Schwefelsäure und 20 min langes Erwärmen auf 60° C die Porter-Silber-Reaktion ausgeführt. – Die Methode befriedigt nach Lampe-Hintzen u. Mitarb.[2] in dieser Form nicht, weil Butanol stets störende Verunreinigungen enthält. Diese können aber aus dem Extrakt durch Abdampfen des Butanols entfernt werden. Der Rückstand wird zur Ausführung der Farbreaktion in 1 ml Methanol aufgenommen. Das modifizierte Verfahren gibt sehr gute Resultate.

H. Kurtenacker

Saponine. J. L. Fontán-Candela[3] schlägt eine einfache und schnell durchführbare Methode zum *Unterscheiden zwischen Saponinen von Steroid- und Triterpencharakter* vor. Der wäßrige Extrakt des Pflanzenmaterials wird mit CCl_4 ausgezogen. Mit dem wäßrigen Rückstand werden 2 Schaumproben bei p_H 1 und 13 durchgeführt. Wenn die Zeit bis zum Einstellen des Gleichgewichtes in beiden Proben gleich lang ist, so handelt es sich um Saponine von Triterpencharakter, wenn die alkalische Probe wesentlich länger braucht, so ist es ein Saponin von Steroidcharakter.

Irmgard Schweitzer

Zur elektrophoretischen Differenzierung der verschiedenen Formen a, b und c des menschlichen Hämoglobins haben I. H. Scheinberg, R. S. Harris und J. L. Spitzer[4] die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Wanderweiten dieser Hämoglobine vom p_H-Wert der verwendeten Pufferlösung benutzt und darüber hinaus aus diesen Abhängigkeiten wahrscheinlich machen können, daß allein eine unterschiedliche Zahl von dissoziierfähigen Carboxylgruppen für diese Differenzierbarkeit verantwortlich zu machen ist. — Zunächst werden Hämoglobinlösungen nach der Methode von D. L. Drabkin[5] bereitet, in Kohlenoxydhämoglobinlösungen verwandelt und dann nach H. M. Dintzis[6] über Ionenaustauscher isoionisch gemacht. Sie werden dann 1—4 Std der Elektrolyse nach H. G. Kunkel und A. Tiselius[7] bei 7—10 mA (entsprechend etwa 350 V) unterworfen. Nach dem Trocknen bei 120° C wird mit Bromphenolblau gefärbt. Als Pufferlösungen (Ionenstärke 0,06) werden über die ganze p_H-Skala von 3 bis 12 verwendet: Glycin-, Acetat-, Phosphat- und Veronalnatriumpufferlösungen. Bei $p_H < 7{,}1$ verhalten sich alle Formen wie Kationen mit in der Reihe a < b < c wachsender Beweglichkeit. In Lösungen mit $p_H > 7{,}4$ liegen alle Formen als Anionen vor mit der umgekehrten Reihenfolge der Beweglichkeiten. Form a ist somit am stärksten positiv geladen und soll zwei bis vier freie Carboxylgruppen mehr besitzen als Form b, bzw. 5 bis 8 mehr als Form c.

K. Cruse

---

[1] Metabolism **1**, 511 (1952).

[2] Chem. Weekbl. **1954**, 698 [Holländisch]. Rijksinst. Volksgezondheid, Utrecht.

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B, **50**, 441—444 (1954). Instituto Español de Fisiologia y Bioquímica.

[4] Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **40**, 777—783 (1954). State Psychiatr. Inst. und Columbia Univ., New York (USA).

[5] J. biol. Chemistry **164**, 703 (1946).

[6] Methods and Procedures Employed in the Preparation and Characterisation of Proteins. XVI (Cambridge, Mass.: Thesis Harvard Univ., 1952).

[7] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951).

Zur chromatographischen Trennung der Methylester von Dicarboxylporphyrin empfehlen T. C. Chu und E. Ju-Hwa Chu[1] die 2dimensionale Chromatographie, bei welcher eine einwandfreie Trennung 7 verschiedener Ester möglich ist. Es werden folgende R_f-Werte angegeben:

Methylester von	R_f			Minimal nachweisbare Menge	
	KTM	WAPP	WAD	Zweidimensionale Entwicklung μg	Einfache Entwicklung μg
Hämatoporphirin IX-dimethylester*	0,59	0,63	0,46		
Deuteroporphyrin	0,59	0,55	0,46	0,01	0,005
Mesoporphyrin IX	0,59	0,23	0,23	0,01	0,005
Protoporphyrin IX	0,51	0,23	0,24	0,02	0,01
Monovinylmonohydroxyäthyldeuteroporphyrin IX	0,20	0,74	0,61		
R_2, Produkt von der Deuteroporphyrindarstellung	0,11	0,77	0,67		
Hämatoporphyrin IX	0,03	0,80	0,71	0,005	0,003

KTM = Kerosen-Tetrahydropyran-Methylbenzoat (5:1,4:0,35)
WAPP = Wasser-Acetonitril-n.Propylalkohol-Pyridin (3,8:1:2:0,5) (mit Dow-Corning-Silicon Nr. 550 als stationäre Phase).
WAD = Wasser-Acetonitril-Dioxan (2,3:2,8:0,8) (mit Silicon als stationäre Phase)
* = Diese Probe enthielt einige Trimethylhämatoporphyrine.

Die Empfindlichkeit liegt zwischen 0,005 und 0,02 μg je Flecken. Bei der 2dimensionalen Chromatographie wird die Tränkung mit Silicon empfohlen. Ergebnisse sind aus der Tabelle zu ersehen. K. Hinsberg

Bestimmung von Bilirubin. B. Zak, N. Moss, A. J. Boyle und A. Zlatkis[2] haben die bei der Oxydation von Bilirubin mit sauren Eisen(III)-chloridlösungen auftretenden gefärbten Oxydationsprodukte spektralphotometrisch untersucht und eine starke Abhängigkeit ihrer Spektren von den Reaktionsbedingungen gefunden. Die Oxydation des Bilirubins mit schwefelsaurer Eisen(III)-chloridlösung in Eisessig (1 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 10 ml Eisessig lösen, davon 1 ml mit 100 ml. konz. Schwefelsäure verdünnen, 40 ml von dieser Lösung mit Eisessig auf 100 ml auffüllen) führt zum grünen Biliverdin, dessen Absorptionsmaximum bei 660 mμ liegt. Bei Verdünnung der Lösung mit Wasser auf das Doppelte schlägt die Farbe nach Blau um, das Absorptionsmaximum wird nach 640 mμ verschoben. Dieser hypsochrome Effekt wird so gedeutet, daß die Zahl der im wasserfreien Medium vorhandenen Resonanzzustände der hochkonjugierten Biliverdinmolekel (hypothet. Grundkörper: Bilatrien) in Gegenwart von Wasser vermindert ist. Beide Farblösungen sind stabil und befolgen das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von 0—50 ppm. Bilirubin. Bei Oxydation des Bilirubins mit perchlorsaurer Eisen(III)-chloridlösung (1 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 10 ml Eisessig lösen, davon 1 ml mit 70%iger Perchlorsäure auf 100 ml verdünnen) erhält man rötliche Lösungen, die nach Verdünnung mit gleichem Volumen Wasser Purpurfarbe annehmen. Die den ebenfalls sehr stabilen Färbungen zugrunde liegenden Chromophore gehören offenbar beide

[1] J. biol. Chemistry **208**, 537—541 (1954). Immacul. Heart Coll., Los Angeles, Calif.
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1220—1222 (1954). Wayne Univ. College of Medicine and Detroit Receiving Hospital, Detroit, Mich. (USA).

dem Biladien-Typ an, sind aber verschieden konjugiert. Die ursprüngliche Rotfärbung ist charakteristisch für die siebenfach konjugierten Erythrine, z. B. Mesobilierythrin, die bathochrome Verschiebung nach Wasserzusatz führt zu Spektren, welche dem des achtfach konjugierten Mesobiliviolins entsprechen. Die bisher genannten Reaktionen lassen eine quantitative Bestimmung des Bilirubins im Blutserum nicht zu, weil sie durch Cholesterin und durch fluorescierende Derivate des Tryptophans gestört werden. Gibt man aber nach der Oxydation des Bilirubins mit schwefelsaurer Eisen(III)-chloridlösung (siehe oben) Mischungen von Wasser und 85%iger Phosphorsäure zum Serum, so erhält man stabile grüne Lösungen, die bei 600 mμ photometriert werden können. Gleichzeitig anwesendes Serumprotein bzw. Zusätze von menschlichem Albumin bewirken starke Hyperchromie, während Gelatine nur geringe Veränderungen gegenüber wäßrigen Lösungen hervorruft. Die Sera von an Gelbsucht erkrankten Personen geben relativ niedrige Extinktionen, verglichen mit Normalserum, welches mit entsprechendem Bilirubinzusatz versehen wurde. H. Specker

Eine oscillographisch-polarographische Methode zur Bestimmung der Reinheit von Penicillin G hat J. Heyrovský[1] angegeben. Da reines Penicillin G polarographisch inaktiv ist, seine Zersetzungsprodukte jedoch nicht, läßt sich eine einfache Reinheitsprüfung auf der Beobachtung von dE/dt-E-Kurven aufbauen[2]. — 1 ml Grundlösung (1 n Lithiumsulfat, 0,01 n Schwefelsäure) wird mit 2 ml Quecksilber als Anode unterschichtet und auf 0° C abgekühlt. Nach Zugabe von 3,5 mg Penicillin wird bis zur Auflösung der Probe gerührt (10—15 sec), die Tropfelektrode eingesetzt und unverzüglich polarographiert. Bei schnellem Arbeiten ist (innerhalb der ersten 30 sec) an reinen Proben lediglich ein durch eine Wasserstoffabscheidung bedingter Einschnitt des Kurvenzugs sichtbar, und erst langsam erscheinen weitere Einschnitte, die den Zersetzungsprodukten der Penicillinsäure (neben Penicillamin und Penilloaldehyd) entsprechen, die durch Isomerisation der Laktamform in saurer Lösung entsteht und bei —1,0 V reduzierbar ist. Aus dem Unterschied des Kurvenbildes, d. h. aus der Zahl und der Tiefe der Einschnitte und ihrer Beobachtung mit der Zeit, kann die Reinheit einer Probe leicht beurteilt werden. Zwei tschechische, eine kanadische und eine dänische Probe werden miteinander verglichen. K. Cruse

Für die Bestimmung von Phenylessigsäure und Phenylacetamiden in Penicillin-Gärflüssigkeiten haben S. C. Pan und D. Perlman[3] ein colorimetrisches Verfahren entwickelt. Es beruht auf der Anwendung der Kapeller-Adler-Reaktion[4] zur Bestimmung von Phenylalanin (Nitrierung und anschließende Reduktion mit Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung zu einem violetten Farbstoff). Durch Herabsetzung der Nitrierungstemperatur auf 40—44° C an Stelle von 96—98° C erreichten die Verff., daß sich aus Phenylessigsäure nur ein Nitroderivat bildete, das nach der Reduktion einen stabilen Farbstoff lieferte. — Phenylessigsäure kann von Benzylpenicillin und dessen Abbauprodukten durch Extraktion der angesäuerten Lösung mit Toluol, Phenylacetamid und deren neutralen Derivaten, z. B. N-Methyl- oder N-(2-Oxyäthyl)-phenylacetamid, von Phenylessigsäure und Benzylpenicillin und dessen Abbauprodukten durch Chloroformextraktion aus alkalischer

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **6**, 739—748 (1953). Akad. Wiss., Prag.

[2] Heyrovský, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 283 (1953); vgl. diese Z. **141**, 435 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1432—1438 (1954). Squibb Inst. f. Medical Res., New Brunswick, N. Y. (USA).

[4] Kapeller-Adler, R.: Biochem. Z. **252**, 185 (1932).

Lösung abgetrennt werden. Phenylacetamide werden nach Hydrolyse zu Phenylessigsäure wie diese mit Hilfe der modifizierten KAPELLER-ADLER-Reaktion bestimmt. H. SPERLICH

Eine Methode zur Bestimmung von Purinen in nucleinsäurearmem Material sowie ihre Anwendung auf Verdautes im Wiederkäuermagen und auf Pflanzenmaterial beschreibt I. W. MCDONALD[1]. Hier versagen andere Methoden (Lit.). — Um Chlorid und Nicht-Nucleinsäure-Purine zu entfernen, wird bei trockenen Proben mit 80%igem Äthanol, das etwa 0,001 n Schwefelsäure enthält, extrahiert, bei wäßrigen Proben verwendet man soviel abs. Äthanol, daß die Suspension 80% davon enthält. Die Mischung wird dann durch eine Celiteschicht leicht abgesaugt, der Niederschlag 2mal mit 80%igem Äthanol, 1mal mit abs. Äthanol und 1mal mit Aceton gewaschen und bei niedriger Temperatur im Ofen getrocknet. Nach der 1stündigen Hydrolyse im Wasserbad mit 17 ml n Schwefelsäure wird der Rückstand ausgepreßt und mehrere Male mit Wasser nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden auf 25 ml aufgefüllt und durch Whatman 42-Papier filtriert. Nach Zufügen von 1 ml 0,5 m Silbernitratlösung zu 20 ml des Filtrates (1—2 Std im Eisschrank stehen lassen) gibt man 1 ml einer gesättigten Lösung von Ag_2SO_4 in 0,01 n Schwefelsäure zu, zentrifugiert bei 0° C und entfernt die überstehende Flüssigkeit. Hierauf überführt man den Niederschlag mit n Salzsäure in eine 1 ml-Pipette, füllt auf und bringt in ein Schliffkölbchen. Nach 1 Std zentrifugiert man von AgCl ab und verwendet die überstehende Flüssigkeit zur papierchromatographischen Trennung der Purine nach R. MARKHAM und J. D. SMITH[2]. Man benutzt Whatman 3-Papier und n-Butanol-Wasser-Ameisensäure (77:13:10) in absteigendem Verfahren. Die Identifizierung erfolgt nach E. R. HOLIDAY und E. A. JOHNSON[3] unter UV-Licht. Flecken und Blindwerte werden in gleicher Größe ausgeschnitten, mit 0,1 n Salzsäure extrahiert und bei 250 mμ (Guanin) und 262 mμ (Adenin) gemessen. Zur Berechnung dienen die molek. Extinktionen nach J. D. SMITH und R. MARKHAM[4] und G. R. WYATT[5]. Parallelbestimmungen weichen um durchschnittlich 2,6% voneinander ab. HILDEGARD TELSCHOW

Eine rasche und sichere Methode zur Bestimmung von Harnsäure und Allantoin in Geweben bauten F. GIANNINI und U. ZINGONI[6] auf der Überführung der Harnsäure in Allantoin, dieser Verbindung in Allantoinsäure und weiter in Harnstoff und Glyoxylsäure auf. Diese Säure liefert mit Phenylhydrazon eine colorimetrisch verwertbare Farbreaktion. — *Ausführung.* Man homogenisiert 15 g Gewebe mit 75 ml 0,01%iger Lithiumcarbonatlösung, erhitzt 30 g des Homogenisats in einem Zentrifugierröhrchen 5 min im kochenden Wasserbad, versetzt mit 15 ml 3%iger Uranylacetatlösung, zentrifugiert und gießt die überstehende Lösung (ungefähr 37 ml) in 1 ml 10 n Natronlauge. Zum Rückstand im Zentrifugierglas gibt man 30 ml 0,5%ige Uranylacetatlösung von 70° C, behandelt wie beschrieben und wiederholt den Vorgang nochmals. Zu den drei vereinten Fraktionen, die 98 ml nicht überschreiten dürfen, fügt man 10 n Natronlauge, bis p_H 13 erreicht ist, und ergänzt auf 100 ml. Von der über dem gelben Niederschlag befindlichen farblosen Flüssigkeit versetzt man 5 ml mit 0,3 ml einer 0,1%igen Suspension von Mangan-

[1] Biochemic. J. **57**, 566—568 (1954). Inst. of Animal Physiology, Babraham Hall, Cambridge.

[2] Biochemic. J. **45**, 294 (1949); **49**, 401 (1951); vgl. diese Z. **131**, 287 (1950); **135**, 281 (1952).

[3] Nature (London) **163**, 216 (1949).

[4] Biochemic. J. **46**, 509 (1950).

[5] Biochemic. J. **48**, 584 (1951).

[6] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **29**, 1396—1398 (1953). Univ. Florenz (Italien).

dioxyd in 0,1 n Natronlauge und hält 40 min bei 37—40° C unter ständigem Schütteln. Dadurch entsteht aus Harnsäure Allantoin. Man filtriert durch ein möglichst kleines Filter in ein graduiertes Reagensglas, versetzt mit genau dem zehnten Teil an n Natriumhydrogencarbonatlösung, überzeugt sich, daß die Alkalität nicht unter 10 liegt. Man erwärmt 20 min auf dem Wasserbad, kühlt ab und ergänzt verdampftes Wasser. Nun gibt man n Salzsäure bis zu p_H 2—3 zu, entnimmt 2 ml, erhitzt sie 2 min auf dem Wasserbad, versetzt mit 8 g 0,5%iger Phenylhydrazinhydrochloridlösung, schüttelt und kühlt rasch ab. Hierauf versetzt man mit je 4 g 5%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 3 ml konz. Salzsäure, schüttelt 2 sec, läßt 10 min stehen, bringt auf ein definiertes Volumen und colorimetriert. Von Standardlösungen, die in jeweils 100 ml 0,1 n Natronlauge 1, 2,5 und 5 mg Harnsäure enthalten, werden je 5 ml genau so wie die Proben mit MnO_2-Suspension usw. behandelt. Falls Allantoin allein bestimmt werden soll, unterläßt man die Oxydation mit Mangandioxyd. Den Harnsäuregehalt berechnet man dann aus der Differenz. Die Ergebnisse dieser Schnellmethode sind recht befriedigend. 7—10 mg Harnsäure und/oder Allantoin sind mit 0,5% Fehler in 100 g Gewebe bestimmbar.

H. Freytag

Nucleinsäuren und Abkömmlinge. Y. Moulé[1] beschreibt in einer breit angelegten Arbeit die *spektrophotometrische Bestimmung der Nucleinsäuren* nach Einwirkung von Trichloressigsäure (TCE) oder von Perchlorsäure (PC) als Extraktionsmittel. Verf. geht dabei von der Annahme aus, daß eine Phosphorbestimmung oft zu Fehlern bei der Berechnung der Nucleinsäuren führt und daß es deshalb notwendig sei, gleichzeitig die Kohlenhydrate oder die basischen Bestandteile zu bestimmen, um eine Übereinstimmung der Werte zu erreichen. Die Nucleinsäuren werden durch heiße TCE oder PC extrahiert und ihre Absorptionskurven im Ultravioletten mitgeteilt. Die Ribonucleinsäuren zeigen in 0,1 m Phosphatpuffer (p_H 6,9) ein Absorptionsminimum bei 228, ein Maximum bei 258 mμ, welches durch Behandlung mit heißer TCE nach dem kurzwelligen Gebiet verschoben wird. Die Desoxyribonucleinsäure zeigt unter denselben Bedingungen ein Minimum bei 230, ein Maximum bei 259 mμ. Falls störende Substanzen ausgeschlossen sind, kann man also durch UV-Absorptionsmessung die Nucleinsäuren bestimmen. Als Extraktionsmethode wird vorgeschlagen, das gut gereinigte Gewebe 15 min bei 90° C mit 5%iger TCE zu behandeln. Die Eiweißkomponente wird dabei nicht angegriffen. Auch Extraktion mit 10%iger PC 30 min bei 80° C ist möglich. Durch längere Hydrolyse entstehen aber Abbauprodukte, besonders aus Leber, die stören.

K. Hinsberg

Über die Trennung von Nucleinsäure-Abkömmlingen durch Ionenaustausch, Papierchromatographie und Hochspannungsionophorese in Filtrierpapier haben F. Turba, H. Pelzer und H. Schuster[2] ausführlich berichtet. Wird ein Gemisch von Adenylsäure (AMP), Adenosinphosphorsäure (ADP) und Adenosintriphosphorsäure (ATP) an Amberlite IR-4-B (staubfein gemahlen und mit 1 n Salzsäure und 1 n Ammoniak abwechselnd behandelt, zuletzt in die Ammoniumform gebracht) mit Salzsäure bzw. Salzsäure-Kochsalzgemischen abgestufter Konzentration fraktioniert eluiert, so werden die gleichen Trenneffekte beobachtet, wie sie von W. E. Cohn und C. E. Carter[3] an Dowex 1 berichtet wurden, mit dem einzigen Unterschied, daß die Elution erst nach Zugabe größerer Elutionsmittelmengen erfolgt. —

[1] Arch. Sci. physiol. **7**, 241—254 (1953). Inst. recherches sur le Cancer, Villejuif (Seine) (Frankreich).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 97—108 (1954). Pharmakol. Institut, Universität Mainz.

[3] J. Amer. chem. Soc. **72**, 4273 (1950).

Die Identifizierung kann papierchromatographisch oder durch Ionophorese erfolgen. Zur Papierchromatographie wird zweckmäßig mit einem Gemisch von Isobuttersäure-Wasser-Eisessig im Verhältnis 100:50:1 oder mit wäßrigen Pufferlösungen (z. B. 2,5%ige Dinatriumphosphatlösung) mit Isoamylalkohol oder noch besser mit 0,1 n Natriumcitratpufferlösung mit Isoamylalkohol entwickelt. — Die Ionophorese der Adenosin-Nucleotide nach F. TURBA und H. J. ENENKEL[1] läßt sich verbessern, wenn mit Hochspannung (50—100 V/cm) in der Anordnung nach Abb. 1 gearbeitet wird, in der bei Verwenden ganzer Papierbogen auch größere Substanzmengen in 2—3 Std getrennt werden können (0,1 n Pyridinacetatlösung

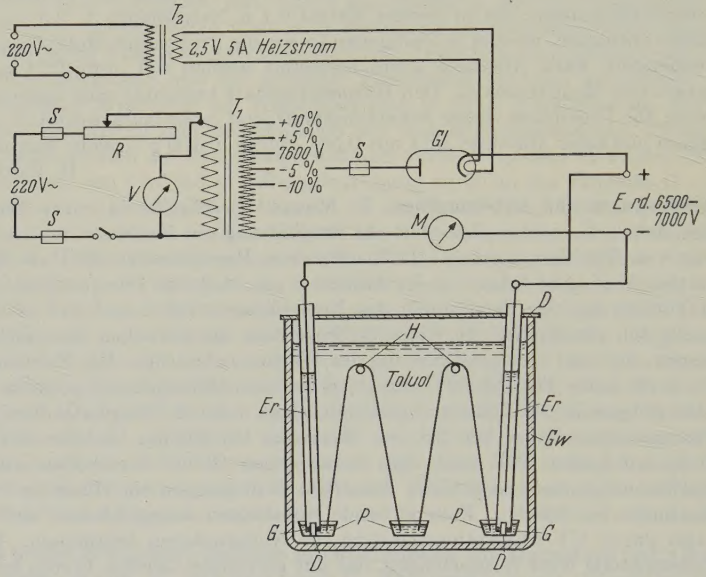

Abb. 1. Versuchsanordnung zur Hochspannungs-Ionophorese in Filtrierpapierbogen nach TURBA und Mitarb.

als Puffer). Die Lage der Flecken wird nach dem Trocknen an Luft oder schneller im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali nach der Photoprint-Methode festgestellt. Dies Verfahren ist besonders zur Vortrennung biologischer Substanzgemische geeignet, die nachfolgend papierchromatographisch weiter aufgetrennt werden. — Es werden folgende Anwendungen beschrieben: Trennung von mit ^{32}P-markierter ATP an der Austauschersäule, Trennung der Adenin-Nucleotide des G- und F-Aktins durch Ionenaustausch-Chromatographie, Trennung der bei 2600 Å absorbierenden Bestandteile eines Hefeextraktes durch Hochspannungsionophorese bzw. Papierchromatographie und Abtrennen der Begleitstoffe eines 30%igen Coenzym A-Präparats durch Papierionophorese bzw. Papierchromatographie.

K. CRUSE

Über den Nachweis und die Analyse von an Nucleinsäuren gebundenen Eiweißstoffen im Krebsgewebe berichten Y. KHOUVINE, F. BARON, J. GRÉGOIRE, M.-L. HIRSCH, B. LUBOCHINSKY, M. MORTREUIL und J. P. ZALTA[2]. Das Krebsgewebe,

[1] Naturwissenschaften **38**, 189 (1951).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 31—42 (1954). Inst. de Biologie Physicochimique u. C.N.R.S., 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

auch Nekrosen, werden bei —10° C aufgehoben, dann fein zerrieben, die Ribonucleinsäure mit 0,14 m NaCl-Lösung extrahiert. Man kann auch 0,1 m NaF-Lösung verwenden, um enzymatische Reaktionen zu verhindern. Dann ist aber die nachfolgende fraktionierte Fällung durch Trichloressigsäure bei p_H 4,7, 4,3 und 3,8 erschwert. Die Niederschläge löst man wieder in $NaHCO_3$-Lösung und fällt sie auf die gleiche Weise. Es ist wichtig, zu beachten, daß der Zerkleinerungszustand und die Menge der Suspensionsflüssigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sind. Sind die Ribonucleinsäuren extrahiert, so wird die Desoxyribonucleinsäure durch 10%ige NaCl-Lösung oder $CaCl_2$-Lösung ausgezogen. Sie können durch Verdünnung mit Wasser ausgefällt werden. Bei der Elektrophorese der Lösung erhält man 3 Fraktionen bei p_H 6,8. Zur Untersuchung des Aminosäureanteiles wird mit 0,2 n Salzsäure hydrolysiert; die einzelnen Komponenten werden nach üblichen Methoden, die nur unwesentlich modifiziert sind, bestimmt. Verff. beschreiben auch eine Methode, um die *Aminosäuren mit Metallkomplexsalzen* zu bestimmen, desgleichen eine *colorimetrische Methode der Stickstoffbestimmung* durch Aufschluß nach Kjeldahl und Überführung des erhaltenen Ammoniaks mit Natriumphenylat, Natriumhypochlorit und Nitroprussidnatrium in ein schön blaues Reaktionsprodukt, das gemessen wird. Die Aminosäureanalysen für Epithiliome der Ratte, nach verschiedenen Methoden extrahiert, sowohl für frisches Krebsgewebe wie für Nekrosen und von menschlichem Mamma-Carcinom, werden mitgeteilt. K. Hinsberg

D. C. Burke[1] hat die Wanderwege einiger *Nucleoside* und einiger von diesen abgeleiteten Basen bei der Ionophorese nach Foster[2] in Boratpufferlösung (p_H 9,2) bestimmt und festgestellt, daß die Beweglichkeit der Nucleoside durch Bildung geladener Boratkomplexe so deutlich verändert wird, daß eine vollständige Trennung der *Ribonucleoside* gelingt. Die gemessenen M_g-Werte betragen für *Uridin* 1,05, *Cytidin* 0,64, *Adenosin* 0,60 und *Guanosin* 0,94. Die entsprechenden Werte einiger *Purin-* und *Pyrimidinbasen*, einiger *Desoxyribonucleoside* und einer Reihe synthetischer *Pyranose-Nucleoside* wurden ebenfalls bestimmt.

C. Carruthers und V. Suntzeff[3] haben folgendes Verfahren zur *polarographischen Bestimmung von Pyridin-Nucleotiden in Geweben* angegeben: Die Nucleotide werden nach der Methode von P. Feigelson, J. N. Williams jr. und C. A. Elvehjem[4] mit 3 ml 4%iger, frisch bereiteter Metaphosphorsäure an Stelle von Trichloressigsäure je Gramm Gewebe extrahiert. 2 ml der überstehenden Flüssigkeit werden zur Trockne eingedampft, dann in 1 ml Pufferlösung (z. B. 0,5 m Citronensäure-Citratpuffer von p_H 3,9) gelöst, mit 1 ml Dioxan und soviel Tetrabutylammoniumjodid versetzt, daß dessen Gehalt 0,1 m ist (74 mg), und polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}924$ mg $^{2/3}$ sec $^{-1/2}$). Das Halbstufenpotential liegt zwischen p_H 4,2 und 6,6 bei —1,09 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, wird bis p_H 8 um 10 mV negativer, bei p_H 10,4 sogar um 90 mV. Die Stufenhöhe steigt bis zur Konzentration 500 μg/ml linear an. Die Stufe entspricht einer einelektronigen Reaktion. Das reduzierte Diphosphopyridin-Nucleotid ist ebensowenig reduzierbar wie Guavacin, N-2,3,4,6-Tetraacetyl-d-glucopyranosidyl-1,2(6)-dihydronicotinamid und 5,6-Dihydro-6-keto-1-methylnicotinsäure. 3-Carbamyl-N-d-glucopyranosidylpyridinbromid und das Tetraacetylderivat können in gleicher Weise analysiert werden. Die Halbstufenpotentiale liegen bei —0,871 bzw. —0,991 V. Di- und Tri-

[1] Chem. and Ind. **1954**, 1510. Yale University, New Haven, Conn. (USA).

[2] Chem. and Ind. **1952**, 828.

[3] Arch. Biochem. Biophysics **45**, 140—148 (1953). Washington University School of Medicine, St. Louis, Miss. (USA).

[4] J. biol. Chemistry **185**, 741 (1950).

phosphopyridin-Nucleotid haben das gleiche Halbstufenpotential. Bekannte Zusätze von Diphosphopyridin-Nucleotid zu Gewebsextrakten wurden auf $\pm 0{,}4\%$ genau wiedergefunden. Zur Analyse genügen 0,5 g Gewebe. K. Cruse

Ein spezifisches enzymatisches Verfahren zur Bestimmung von Adenosintriphosphat (ATP) mit Hilfe von Phosphoglycerinsäure-Kinase[1] (PGK) wird von B. W. Holloway[2] beschrieben. PGK katalysiert die Reaktion: ATP + 3-Phosphoglycerinsäure $\rightleftarrows$ ADP + 1,3-Diphosphoglycerinsäure. Durch Abfangen der 1,3-Diphosphoglycerinsäure mit Hydroxylamin erreicht man eine vollständige Umsetzung[3]. Die entstandene 1-Hydroxam-3-phosphoglycerinsäure wird als farbiger Eisenkomplex bestimmt und dient als Maß für das vorhandene ATP. — *Arbeitsweise.* Reagentien. 1. Bereitung von PGK[4]. 50 g gemahlene Erbsen (der Verf. verwendet die Varietät „Alaska") werden mit 200 ml dest. Wasser 1 Std bei 2° C unter gelegentlichem Rühren extrahiert. Dann zentrifugiert man die Mischung 10 min bei 19000 · *g*, stellt die überstehende Flüssigkeit mit 2 n Natronlauge auf p_H 7,5 ein und versetzt dann mit 39 g Ammoniumsulfat je 100 ml. Man läßt 20 min bei 2° C stehen und zentrifugiert wieder. Dann behandelt man die überstehende Flüssigkeit wieder mit Ammoniumsulfat (6,74 g/100 ml), läßt 20 min stehen und zentrifugiert nochmals. Der entstandene Niederschlag wird in Wasser zu 10 ml gelöst. Die PGK-haltige Lösung hält sich unter Toluol bei 5° C mindestens 3 Wochen ohne nachweisbaren Aktivitätsabfall. — 2. 3-Phosphoglycerinsäure. Aus dem Bariumsalz wird reines Bariumhydrogen-3-phosphoglycerat nach C. Neuberg und H. Lustig[5] bereitet. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Kaliumsulfat und Einstellen auf p_H 7,3 stellt man eine 0,056 m Stammlösung des Kaliumsalzes her. — 3. Hydroxylaminhydrochlorid-Magnesiumchlorid. Durch Neutralisieren einer 4 m Hydroxylaminhydrochlorid-Stammlösung bereitet man sich die jeweils benötigte Menge einer 2,5 m Hydroxylaminhydrochloridlösung von p_H 7,3. — 4. Eisen(III)-chloridreagens. 8,3 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, 42 ml konz. Salzsäure und 20 g Trichloressigsäure werden zu 500 ml in dest. Wasser gelöst. — Für den Reaktionsansatz werden je 0,4 ml der Reagentien 2 und 3 mit 0,2 ml ATP-Lösung (etwa 0,3—2,5 μ molar) gemischt, dann mit 0,3 ml der 1:10 verdünnten Enzymlösung auf 1,3 ml ergänzt und 100 min im Wasserbad bei 37° C inkubiert. Dann versetzt man mit 3 ml Reagens 4 und 2,5 ml Äthanol. Die Extinktion der klaren, nötigenfalls zentrifugierten Lösung wird bei 490 mμ gemessen. Man erhält dabei etwas höhere Werte als bei 540 mμ, der von F. Lipmann und L. C. Tuttle[3] benutzten Wellenlänge. Das Beersche Gesetz gilt für ATP-Konzentrationen von 0,3—2,5 μ Mol. Für die Kontrolle der Methode wurde eine wäßrige, auf p_H 7,3 eingestellte Lösung von Dinatrium-ATP benutzt. Die Bestimmung des anorganischen Phosphats, das bei der Reaktion frei wird, ergab 94% des theoretischen Wertes. Bei dieser Berechnung wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß die aus Diphosphoglycerinsäure gebildete Eisenhydroxamsäure denselben molaren Extinktionskoeffizienten hat wie Acetohydroxamsäure. H. Sperlich

[1] Bucher, T.: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **1**, 292 (1947).
[2] Arch. Biochem. Biophysics **52**, 33—37 (1954). Inst. Technol., Pasadena, Calif.
[3] Lipmann, F., and L. C. Tuttle: J. biol. Chemistry **159**, 21 (1945).
[4] Axelrod, B., and R. S. Bandurski: J. biol. Chemistry **204**, 939 (1953).
[5] Arch. Biochemistry **1**, 311 (1942).